

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Halogen pyrimidines and its use thereof as parasite abatement means

Patent
Number: ☐ [US6103717](#)

Publication
date: 2000-08-15

Inventor(s): KRUEGER BERND-WIELAND (DE); GAYER HERBERT (DE); STELZER UWE (DE); STENZEL KLAUS (DE); DUTZMANN STEFAN (DE); GERDES PETER (DE); HAENSSLER GERD (DE); TIEMANN RALF (DE); GALLENGAMP BERND (DE); HEINEMANN ULRICH (DE); MARHOLD ALBRECHT (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Requested
Patent: CN1209808

Application
Number: US19980101791 19980716

Priority
Number(s): DE19961002095 19960122; WO1997EP00151 19970115

IPC
Classification: A01N43/88; C07D413/12; C07D413/14

EC
Classification: [C07D413/12](#), [C07D273/00D](#), [C07D413/14](#)

Equivalents: AU1312197, ☐ [AU720066](#), BG102622, BG64178, BR9707160, CA2243591, CN1072223B, CN1347878, CZ9802310, ☐ [DE19602095](#), DK882043T, ☐ [EP0882043](#) (WO9727189), [B1](#), ES2180021T, HK1017354, HU9900582, ID15839, IL124974, IN187450, JP2000504321T, JP3262277B2, NZ325869, PL327924, ☐ [RU2191186](#), ☐ [SK283815B](#), SK98998, ☐ [TR9801392T](#), ☐ [US6407233](#), ☐ [WO9727189](#), ZA9700478

Abstract

PCT No. PCT/EP97/00151 Sec. 371 Date Jul. 16, 1998 Sec. 102(e) Date Jul. 16, 1998 PCT Filed Jan. 15, 1997 PCT Pub. No. WO97/27189 PCT Pub. Date Jul. 31, 1997 Compounds of the formula (I) in which A represents optionally substituted alkanediyl, R represents in each case optionally substituted cycloalkyl, aryl or benzo-fused heterocyclyl, E represents -CH= or nitrogen, Q represents oxygen, sulphur, -CH₂-O-, a single bond, or a nitrogen atom which is optionally substituted by alkyl, and X represents halogen.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

C07D413/12
C07D273/00 C07D413/14
A01N 43/88

[21] 申请号 97191795.7

[43]公开日 1999 年 3 月 3 日

[11]公开号 CN 1209808A

[22]申请日 97.1.15 [21]申请号 97191795.7

[30]优先权

[32]96.1.22 [33]DE [31]19602095.6

[86]国际申请 PCT/EP97/00151 97.1.15

[87]国际公布 WO97/27189 德 97.7.31

[85]进入国家阶段日期 98.7.21

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 U·海内曼 H·加耶 P·格尔德斯

B·-W·克吕格尔 B·加伦卡姆普

U·斯特泽 A·马霍尔德 R·泰曼

S·度茨曼 G·海恩斯勒

K·斯藤泽

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

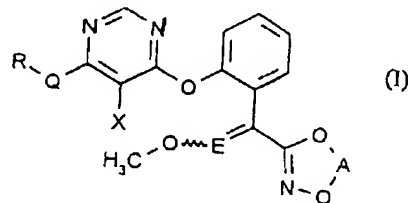
代理人 关立新 温宏艳

权利要求书 7 页 说明书 52 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 卤代嘧啶类及其作为减少寄生虫方法的应用

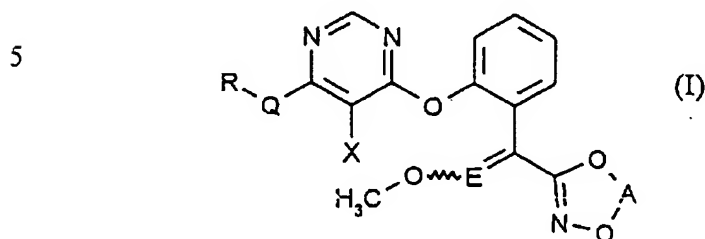
[57]摘要

式(I)所示化合物,其中 A 是按需要任选取代的烷二基;R 代表环烷基、芳基或苯并稠合杂环,上述该基团可被任选取代;E 代表 -CH= 或氮;Q 代表 氧、硫、-CH₂-O-、单键、或按需要任选被烷基取代的氮原子;X 代表卤素。



权 利 要 求 书

1. 通式 (I) 所示的化合物:



其中

10 A 代表选性取代的烷二基,

R 代表各种情况下可任选取代的环烷基、芳基或苯并稠合杂环基,

E 代表 $-\text{CH}=\text{}$ 或氮,

Q 代表氧、硫、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、单键、或任选被烷基取代的氮原子, 及,

15 X 代表卤素.

2. 根据权利要求 1 式 (I) 的化合物, 其中,

A 代表含 1-5 个碳原子的可任选被卤素取代的烷二基,

R 代表含 3-7 个碳原子的环烷基, 该环烷基可任选被卤素、烷基或羟基单取代至二取代,

20 或者代表可任选被含有 1-4 个碳原子的烷基取代的苯并二噁烷基,

或者代表苯基或萘基, 该两种基团可任选地被相同或不同的取代基取代一次至四次, 其他可能优选的取代基选自下列基团:

25 卤素、氰基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代甲酰基;

直链或支链的烷基、羟烷基、氧代烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷硫基烷基、二烷氧基烷基、烷硫基、烷基亚磺酰基、或烷基磺酰基, 上述各基团分别可含有 1-8 个碳原子;

30 直链或支链的链烯基或链烯氧基, 上述各基团分别含有 2-6 个碳原子;

直链或支链的卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基或卤代烷基磺酰基, 上述各基团可分别含有 1-6 个碳原子和 1

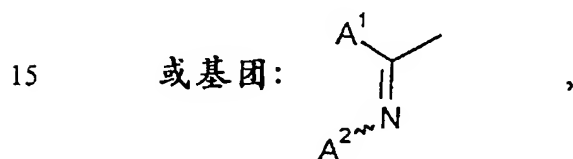
- 13 个相同或不同的卤原子;

直链或支链的卤代链烯基或卤代链烯氧基, 上述各基团可分别含有 2-6 个碳原子和 1-11 个相同或不同的卤原子;

直链或支链的烷基氨基、二烷基氨基、烷基羰基、烷基羰氧基、
5 烷氧基羰基、烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基、芳基烷基氨基羰基、
二烷基氨基羰氧基、链烯基羰基或炔基羰基, 上述各基团的烃链上分别含有 1-6 个碳原子;

环烷基或环烷氧基, 各基团含有 3-6 个碳原子;

含有 3 或 4 个碳原子的链烯基、含有 2 或 3 个碳原子的氧化烯或
10 含有 1 或 2 个碳原子的二氧化烯, 各基团可任选地被一个或四个相同
或不同的取代基取代, 其中的取代基选自由氟、氯、氧、甲基、三氟
甲基或乙基组成的一系列基团;



其中

A^1 代表氢、羟基或含有 1-4 个碳原子的烷基或含有 1-6 个碳原子
20 的环烷基, 和

A^2 代表羟基、氨基、甲基氨基、苯基、苄基, 或代表含 1-4 个碳
原子的烷基或烷氧基, 各基团可任选性地被氟基、羟基、烷氧基、烷
硫基、烷基氨基、二烷基氨基或苯基取代, 或代表含有 2-4 个碳原
子的链烯氧基或炔氧基,

25 以及, 苯基、苯氧基、苯硫基、苯甲酰基、苯甲酰基乙烯基、肉
桂酰基、杂环基、苯基烷基、苯基烷氧基、苯基烷硫基或杂环基烷基,
各基团的烷基部分含有 1-3 个碳原子, 并且, 各基团的环系部分可
任选被一个或三个卤素和/或直链或支链的含 1-4 个碳原子的烷基
或烷氧基取代,

30 E 代表 $-CH=$ 或氮,

Q 代表氧、硫、一个单键或任选被甲基、乙基、正丙基或异丙基取
代的氮原子, 和

X 代表氟、氯、溴或碘。

3. 根据权利要求 1 式 (I) 的化合物, 其中:

A 代表亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,1-亚丙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,1-亚丁基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基或
5 2,2-亚丁基, 各基团任选的被氟或氯取代,

R 代表环戊基或环己基, 各基团任选被一个至两个氟、氯、甲基、乙基或羟基取代;

或者, 代表可任选地被甲基或乙基取代的苯并二噁烷基;

或者, 代表苯基或萘基, 该两种基团可任选地被相同或不同的取代基取代一次至四次, 可能优选的取代基选自下列基团:

氟、氯、溴、碘、氟基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代甲酰基,

甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、1-、2-、3-、新-戊基、1-、2-、3-、4-(2-甲基丁基)、1-、2-、3-己基、1-、
15 2-、3-、4-、5-(2-甲基戊基)、1-、2-、3-(3-甲基戊基)、2-(乙基丁基)、1-、3-、4-(2,2-二甲基丁基)、1-、2-(2,3-二甲基丁基)、羟甲基、羟乙基、3-氧代丁基、甲氧基甲基、二甲氧基甲基,

甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基,

20 甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基磺酰基,

乙烯基、烯丙基、2-甲基烯丙基、丙烯-1-基、巴豆酰基、炔丙基、乙烯氧基、烯丙氧基、2-甲基烯丙氧基、丙烯-1-基氧基、巴豆酰氧基、炔丙氧基;

25 三氟甲基、三氟乙基,

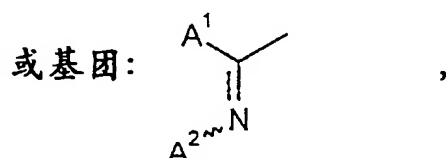
二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲基磺酰基,

30 甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基,

乙酰基、丙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲基氨基羰基、乙基氨基羰基、二甲基氨基羰基、二乙基氨基羰基、二甲基氨基羰氧基、

二乙基氨基羰氧基、苄基氨基羰基、丙烯酰基、丙炔酰基，
环戊基、环己基，

二价键的丙二基、亚乙氧基、亚甲二氧基、亚乙二氧基，上述各
基团可任选地带有有一个至四个相同或不同的选自氟、氯、氧、甲基
5 或三氟甲基组成的取代基，



其中

A^1 代表了氢、甲基或羟基，

A^2 代表了羟基、甲氧基、乙氧基、氨基、甲基氨基、苄基、苄
基或羟乙基，和

15 苄基、苯氧基、苯硫基、苯甲酰基、苯甲酰基乙烯基、肉桂酰基、
苄基、苄基乙基、苄基丙基、苄氧基、苄硫基、5,6-二氢-1,4,2-
-二噁嗪-3-基甲基、三唑基甲基、苯并噁唑-2-基-甲基、1,3-
-二噁烷-2-基、苯并咪唑-2-基、二氧戊环-2-基、氧杂二唑
基，上述各基团的环系部分可任选地由一个至三个卤素和/或含有 1
20 -4 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基取代，

E 代表 $-CH=$ 或氮，

Q 代表氧、硫、一个单键或任选被甲基取代的氮原子，和

X 代表氟或氯，

4. 农药，其特征在于：该农药至少包含一种根据权利要求 1 所述
25 的式 (I) 所示的化合物。

5. 防治有害生物的方法，其特征在于：使权利要求 1 中所述的式
(I) 化合物来作用于有害生物和/或其生存环境。

6. 权利要求 1 至 4 中式 (I) 化合物的应用，其中，用于防治有害
害生物。

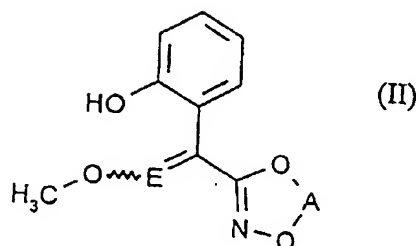
30 7. 农药的制备方法，其特征在于：将根据权利要求 1-3 所述的
式 (I) 化合物与增量剂和/或表面活性剂混合。

8. 权利要求 1 所述的式 (I) 所示化合物的制备方法，其特征在

于:

a) 将通式 (II) 所示羟基化合物与通式 (III) 的取代卤代嘧啶进行反应,

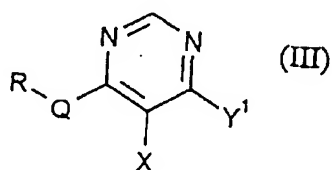
5



10 其中

A 和 E 具有权利要求 1 中给出的含义,

15



其中

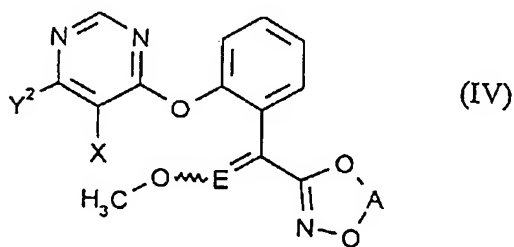
R、Q 和 X 具有权利要求 1 中给出的含义,

20 Y¹ 代表卤素,

如果适当的话, 反应可在稀释剂、酸受体和催化剂存在的条件下进行; 或者是

b) 将通式 (IV) 所示苯氧基嘧啶与通式 (V) 的环状化合物反应,

25



30

其中

A、E 和 X 具有权利要求 1 中给出的含义,

Y²代表卤素,



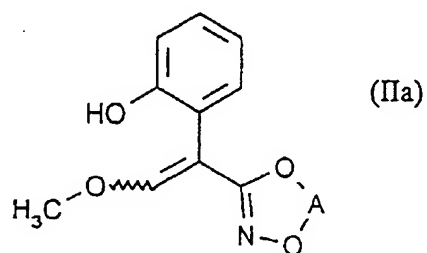
其中

R和Q具有权利要求1中给出的含义,

- 5 如果适合的话,反应可在稀释剂、酸受体和催化剂存在的条件下进行。

9. 通式 (IIa) 所示的化合物:

10

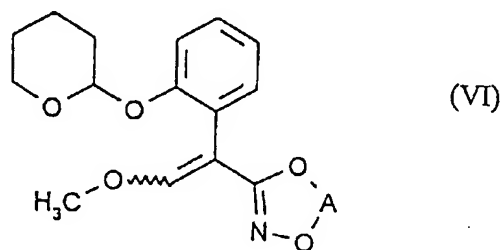


其中

- 15 A具有权利要求1中给出的含义。

10. 通式 (VI) 所示的化合物,

20

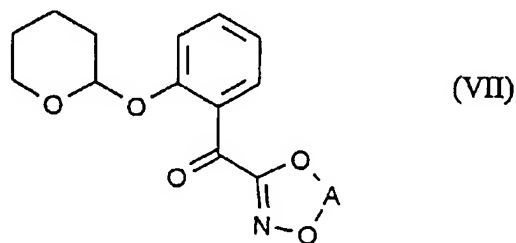


其中

A具有权利要求1中给出的含义。

- 25 11. 通式 (VII) 所示的化合物,

30

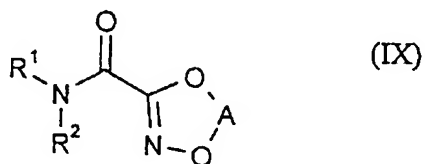


其中

A 具有权利要求 1 中给出的含义。

12. 通式 (IX) 所示的化合物,

5



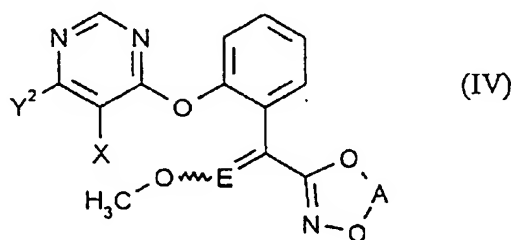
10 其中

A 具有权利要求 1 中给出的含义, 且

R¹ 和 R² 相同或不同, 并分别表示烷基, 或者连同与其相连的氮原子一起代表 3-8 元饱和杂环。

13. 通式 (IV) 所示的化合物,

15



20

其中

A、E 和 X 具有权利要求 1 中给出的含义,

Y² 代表卤素。

25

说明书

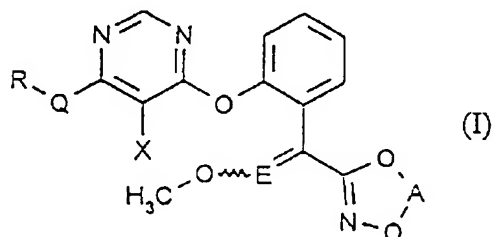
卤代嘧啶类及其作为减少寄生虫方法的应用

本发明涉及新的卤代嘧啶类、其制备方法及其作为农药的用途。

某些带有相似取代类型的嘧啶类已为公众所知 (WO - A 9504728)。

然而, 这些已知化合物并未在所有的应用中显示出十分令人满意的活性, 尤其是在低剂量和低浓度作用时。

现在, 我们发现了如通式 (I) 所示新的卤代嘧啶:



其中,

A 代表任选取代的烷二基,

R 代表各种情况下可任选取代的环烷基、芳基或苯并稠合杂环基,

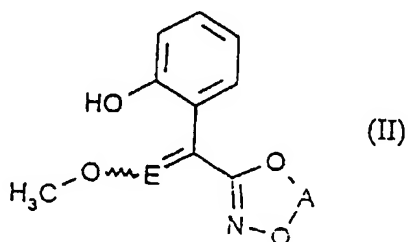
E 代表 -CH= 或氮,

Q 代表氧、硫、-CH₂-O-、一个单键、或任选被烷基取代的氮原子, 及,

X 代表卤素,

另外, 我们还发现了制备通式 (I) 所示的新卤代嘧啶的方法:

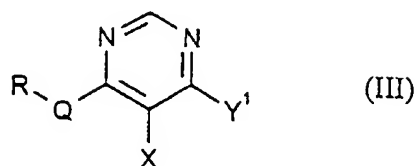
a) 将通式 (II) 所示羟基化合物与通式 (III) 中的取代卤代嘧啶进行反应,



其中,

A 和 E 具有上述含义,

5



其中,

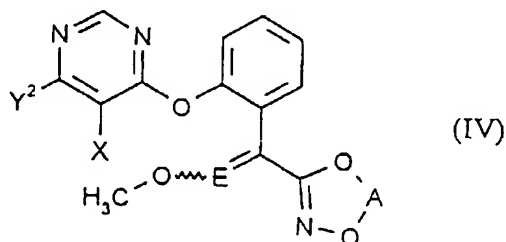
10 R、Q 和 X 具有上述含义,

Y¹ 代表卤素,

如果适当的话, 反应可在稀释剂、酸受体和催化剂存在的条件下进行; 或者是

b) 将通式 (IV) 所示苯氧基嘧啶与通式 (V) 中的环状化合物反应,

15



20

其中,

A、E 和 X 具有上述含义,

Y² 代表卤素,



25 其中

R 和 Q 具有上述定义,

如果适合的话, 反应可在稀释剂、酸受体和催化剂存在的条件下进行。

最后, 我们还发现通式 (I) 的新的卤代嘧啶类具有很强的杀真菌活性。

30

此外, 本发明化合物还可以是任何可能存在的不同异构体的混合物, 特别是立体异构体, 例如, E 型和 Z 型异构体。本发明涉及

的保护范围不仅包括 E 型和 Z 型的异构体, 还包括这些异构体的混合物。

本发明还涉及优选的通式 (I) 化合物, 其中:

A 代表含 1-5 个碳原子的可任选被卤素取代的烷二基,

5 R 代表含 3-7 个碳原子的环烷基, 该环烷基可任选被卤素、烷基或羟基单取代或二取代,

或者, 代表可任选被含有 1-4 个碳原子的烷基取代的苯并二噁烷基,

10 或者, 代表苯基或萘基, 该两种基团可任选被相同或不同的取代基取代一次或四次, 其他可能优选的取代基选自下列基团:

卤素、氟基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代甲酰基;

15 直链或支链的烷基、羟烷基、氧代烷基、烷氧基、烷氧基烷基、烷硫基烷基、二烷氧基烷基、烷硫基、烷基亚磺酰基、或烷基磺酰基, 上述各基团分别可含有 1-8 个碳原子;

直链或支链的链烯基或链烯氧基, 上述各基团分别含有 2-6 个碳原子;

20 直链或支链的卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烷硫基、卤代烷基亚磺酰基或卤代烷基磺酰基, 上述各基团可分别含有 1-6 个碳原子和 1-13 个相同或不同的卤原子;

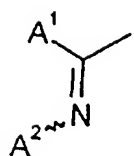
直链或支链的卤代链烯基或卤代链烯氧基, 上述各基团可分别含有 2-6 个碳原子和 1-11 个相同或不同的卤原子;

25 直链或支链的烷基氨基、二烷基氨基、烷基羰基、烷基羰氧基、烷氧基羰基、烷基氨基羰基、二烷基氨基羰基、芳基烷基氨基羰基、二烷基氨基羰氧基、链烯基羰基或炔基羰基, 上述各基团的烃链上分别含有 1-6 个碳原子;

环烷基或环烷氧基, 各基团含有 3-6 个碳原子;

30 含有 3 或 4 个碳原子的链烯基、含有 2 或 3 个碳原子的氧化烯或含有 1 或 2 个碳原子的二氧化烯, 各基团可任选被一个或四个相同或不同的取代基取代, 其中的取代基选自由氟、氯、溴、氧、甲基、三氟甲基或乙基组成的一系列基团;

或基团:



5

其中,

A^1 代表氢、羟基或含有 1-4 个碳原子的烷基或含有 1-6 个碳原子的环烷基, 和

10 A^2 代表羟基、氨基、甲基氨基、苯基、苄基, 或代表含 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基, 各基团可任选性地被氟基、羟基、烷氧基、烷硫基、烷基氨基、二烷基氨基或苯基取代, 或代表含有 2-4 个碳原子的链烯氧基或炔氧基,

15 以及, 苯基、苯氧基、苯硫基、苯甲酰基、苯甲酰基乙烯基、肉桂酰基、杂环基、苯基烷基、苯基烷氧基、苯基烷硫基或杂环基烷基, 各基团的烷基部分含有 1-3 个碳原子, 并且, 各基团的环系部分可任选被一个或三个卤素和/或直链或支链的含 1-4 个碳原子的烷基或烷氧基取代,

E 代表 $-CH=$ 或氮,

20 Q 代表氧、硫、一个单键或任选被甲基、乙基或正丙基或异丙基取代的氮原子, 和

X 代表氟、氯、溴或碘。

在上述定义中, 上述各饱和或不饱和烃链是直链的或支链的烃链, 例如烷基、烷二基、链烯基或炔基, 上述烃链还可带有杂原子, 例如烷氧基、烷硫基或烷基氨基。

25 本发明涉及更优选的通式 (I) 化合物, 其中:

A 代表亚甲基、1,1-亚乙基、1,2-亚乙基、1,1-亚丙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,1-亚丁基、1,2-亚丁基、1,3-亚丁基或 2,2-亚丁基, 各基团任选性的被氟或氯取代,

30 R 代表环戊基或环己基, 各基团任选被一个或两个氟、氯、甲基、乙基或羟基取代;

或者, 代表可任选被甲基或乙基取代的苯并二噁烷基;

或者, 代表苯基或萘基, 该两种基团可任选被相同或不同的取代

基取代一次至四次，可能优选的取代基选自下列基团：

氟、氯、溴、碘、氰基、硝基、氨基、羟基、甲酰基、羧基、氨基甲酰基、硫代甲酰基，

5 甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、1-、2-、3-、新-戊基、1-、2-、3-、4-(2-甲基丁基)、1-、2-、3-己基、1-、2-、3-、4-、5-(2-甲基戊基)、1-、2-、3-(3-甲基戊基)、2-(乙基丁基)、1-、3-、4-(2,2-二甲基丁基)、1-、2-(2,3-二甲基丁基)、羟甲基、羟乙基、3-氧代丁基、甲氧基甲基、二甲氧基甲基，

10 甲氧基、乙氧基、正或异丙氧基，

甲硫基、乙硫基、正或异丙硫基、甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、甲基磺酰基或乙基磺酰基，

15 乙烯基、烯丙基、2-甲基烯丙基、丙烯-1-基、巴豆酰基、炔丙基、烯氧基、烯丙氧基、2-甲基烯丙氧基、丙烯-1-基氧基、巴豆酰氧基、炔丙氧基；

三氟甲基、三氟乙基，

二氟甲氧基、三氟甲氧基、二氟氯甲氧基、三氟乙氧基、二氟甲硫基、三氟甲硫基、二氟氯甲硫基、三氟甲基亚磺酰基或三氟甲基磺酰基，

20 甲基氨基、乙基氨基、正或异丙基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基，

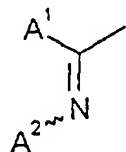
乙酰基、丙酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、甲基氨基羰基、乙基氨基羰基、二甲基氨基羰基、二乙基氨基羰基、二甲基氨基羰氧基、二乙基氨基羰氧基、苄基氨基羰基、丙烯酰基、丙炔酰基，

25 环戊基、环己基，

二价键的丙二基、亚乙氧基、亚甲二氧基、亚乙二氧基，上述各基团可任选带有一个至四个相同或不同的选自由氟、氯、氧、甲基或三氟甲基组成的取代基，

30

或基团：



其中

A¹ 代表了氢、甲基或羟基，

A² 代表了羟基、甲氧基、乙氧基、氨基、甲基氨基、苯基、苄基或羟乙基，和

- 5 苯基、苯氧基、苯硫基、苯甲酰基、苯甲酰基乙烯基、肉桂酰基、苄基、苯基乙基、苯基丙基、苄氧基、苄硫基、5,6-二-氢-1,4,2-二噁嗪-3-基甲基、三唑基甲基、苯并噁唑-2-基-甲基、1,3-二噁烷-2-基、苯并咪唑-2-基、二氧戊环-2-基、氧杂二唑基；上述各基团的环系部分可任选由一个至三个卤素和/或含有1-4
10 个碳原子的直链或支链烷基或烷氧基取代，

E 代表 -CH= 或氮，

Q 代表氧、硫、一个单键或任选被甲基取代的氮原子，和

X 代表氟或氯，

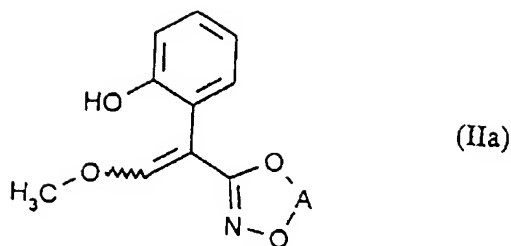
- 上述一般范围或优选范围中列举出的基团定义不仅适用于通式
15 (I) 所示的终产物，同样也适用于制备过程中必需的起始反应物和中间体。

在每一种情况下给出的均是彼此独立组合，但如果需要，在基团的各自组合或优选组合中针对这些基团逐一给出的基团定义也可以被其他优选范围内的基团的定义代替。

- 20 通式 (II) 给出本发明制备方法 a) 中所需的作为起始反应物的羟基化合物的一般定义。在通式 (II) 中，A 和 E 优选或特别优选是那些已在本发明式 (I) 中描述过的优选或特别优选的 A 和 E 基团。

- 式 (II) 所示的一些起始反应物已是公知物质，并且/或者它们可通过已知方法来制备（参考文献：WO-A 9504728）。由通式 (IIa)
25 所示的甲氧基乙烯基化合物却是新的化合物，同时该类化合物也是本申请发明内容。

5



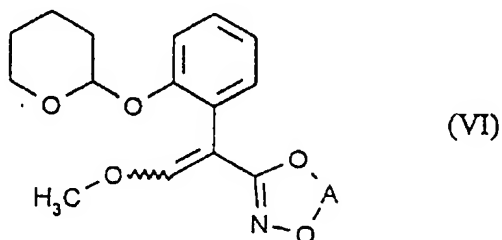
其中,

A 具有上述含义。

10

通式 (IIa) 所示的甲氧基乙烯基化合物 (制备方法 a-1:) 是由通式 (VI) 中的四氢吡喃基醚与酸反应所得的产物,

15



其中

20

A 具有上述含义,

25

反应所选用的酸优选是无机或有机的质子酸或路易斯酸, 例如, 盐酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、甲苯磺酸、三氟化硼 (还可是醚合物)、三溴化硼、三氯化铝、氯化锌、氯化铁 (III)、五氯化锑, 或是聚合酸, 例如酸性离子交换剂、酸性氧化铝或酸性硅胶。

反应温度介于在 -20°C - 120°C 之间, 优选的温度范围是 -10°C - 80°C 。

30

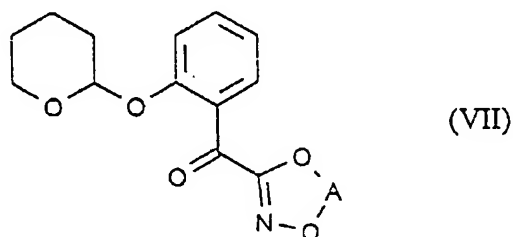
如果反应适宜在有稀释剂存在的条件下进行时, 则稀释剂优选是: 醚, 例如, 乙醚、异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或苯甲醚; 亚砜, 例如, 二甲基亚砜; 砜, 例如, 环丁砜; 醇, 例如甲醇、乙醇、正或异丙醇、正, 异, 仲或叔丁醇、乙二醇、1,2-丙二醇、乙氧基乙

醇、甲氧基乙醇、二乙二醇一甲基醚、二乙二醇一乙基醚、上述化合物与水的混合物、或纯水。

通式 (VI) 给出本发明制备方法 a-1) 中所需的作为起始反应物的四氢吡喃基醚化合物的一般定义。在此式 (VI) 中, A 优选或特别
5 优选是那些已在本发明式 (I) 中描述过的优选或特别优选 A 基团。

式 (VI) 所示的起始反应物不仅是新的化合物, 而且也是本申请的发明内容之一。

如下获得式 (VI) 的四氢吡喃醇醚 (制备方法 a-2): 使通式 (VII)
10 所示的酮类化合物与氯化、溴化或碘化甲氧基甲基 - 三苯基 - 磷反应,



其中,

A 具有上述含义,

20 如果适宜上述反应在有稀释剂存在的条件下进行, 则优选采用惰性非质子传递溶剂, 例如: 醚, 如乙醚、异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或苯甲醚; 酰胺, 例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰苯胺、N-甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺; 亚砷, 25 例如二甲基亚砷; 或砷, 例如环丁砷。

如果上述反应适宜在有碱存在的条件下进行, 优选采用碱土金属的氢化物、氢氧化物、氮化物或醇盐、或碱金属的氢化物、氢氧化物、氮化物或醇盐, 例如: 氯化钠、氯化钾、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠或氢氧化钾。

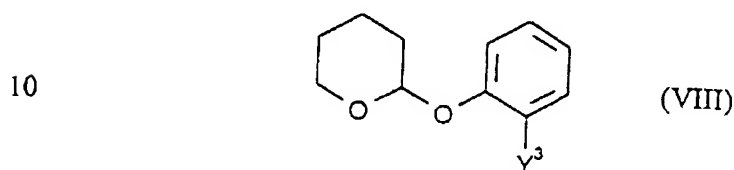
30 上述反应的温度介于 0℃ - 100℃, 优选在 20℃ - 80℃ 之间进行。

式 (VII) 给出本发明制备方法 a-2) 中所需的作为起始反应物的

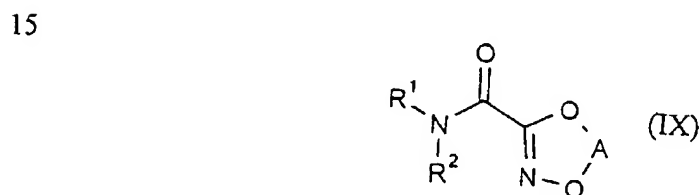
酮类化合物的一般定义。在式(VII)中, A 优选或特别优选是那些已在本发明式(I)中描述过的优选或特别优选的 A 基团。

式(VII)所示的起始反应物不仅是新的化合物, 而且还是本申请的发明内容之一。

- 5 如下获得式(VII)的酮类化合物(制备方法 a-3): 使通式(VIII)所示的卤代苯基化合物与式(IX)所示的酰胺反应,



其中,
Y³ 代表卤素,



其中,

- 20 A 具有上述含义, 和
R¹和 R²相同或不同, 并分别表示烷基, 或者连同与其相连的氮原子一起代表 3-8 元饱和杂环,

上述反应的温度介于-80℃至 20℃之间, 优选在-60℃至-20℃之间反应,

- 25 如果适宜, 反应在稀释剂存在的条件下进行, 优选采用: 脂族烃、脂环族烃或芳香烃, 例如, 石油醚、己烷、庚烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯或萘烷; 或醚, 如乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或苯甲醚, 和

- 30 如果适宜, 反应在碱存在的条件下进行, 优选采用: 碱土金属的氢化物或氮化物, 或碱金属氢化物或氮化物, 例如氢化钠或氮化钠; 或, 碱金属烃化合物或碱土金属烃化合物, 例如丁基锂。

式 (VIII) 给出本发明制备方法 a-3) 中所需的作为起始反应物的卤代苯基化合物的一般定义。式 (VIII) 中, Y^3 代表卤素, 优选是溴。

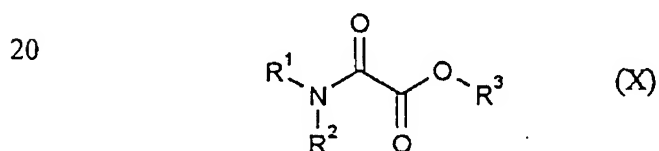
式 (VIII) 所示起始反应物是已知的物质, 并且/或者可通过已知方法制备 (参照文献, 例如: 合成 1987, 951)

式 (IX) 给出本发明制备方法 a-3) 中另外所需的作为起始反应物的酰胺化合物的一般定义。在式 (IX) 中, A 优选或特别优选是那些已在本发明式 (I) 中描述过的优选或特别优选的 A 基团; A、 R^1 或 R^2 可以相同或不同, 并且代表: 烷基, 优选甲基、乙基、正或异丙基、或正、异、仲或叔丁基; 或连同与其相连的氮原子一起代表 3-8 元饱和杂环, 优选氮杂环丁烷基、吡咯烷基、吗啉基、哌啶基、六氢氮杂萘基。

式 (IX) 所示的起始反应物不仅是新的化合物, 而且也是本申请的发明内容之一。

如下获得式 (IX) 的酰胺化合物 (制备方法 a-4):

首先, 使通式 (X) 所示草酸酯酰胺 (Oxamates) 与羟胺或其酸加成盐进行反应,



其中

R^1 和 R^2 具有上述含义, 且

25 R^3 代表烷基,

若该反应适宜在稀释剂存在的条件下进行, 可优选采用醇, 例如甲醇、乙醇、正或异丙醇、正、异、仲或叔丁醇、乙二醇、1,2-丙二醇、乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、二乙二醇一甲基醚、二乙二醇一乙基醚;

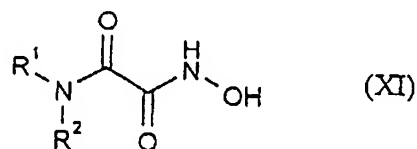
30 若该反应适宜在碱存在的条件下进行, 可优选采用碱土金属的氢化物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐, 例如, 氯化钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、

碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾或碳酸氢钠，

该反应温度介于 -20°C 至 50°C ，优选在 0°C 至 40°C 之间，

其次，使上述反应得到的如通式 (XI) 所示的异羟肟酸产物，不经处理直接与通式 (XII) 所示亚烷基衍生物反应，

5



10



其中，

A 具有上述含义，

Y^4 和 Y^5 可相同或不同，分别代表卤素、烷基磺酰基或芳基磺酰基，

15 若适合的话，上述反应在稀释剂存在的条件下进行，优选使用醇，并且该反应还可在碱存在的条件下进行，优选碱土金属的氢氧化物、醇盐、乙酸盐、碳酸盐或碳酸氢盐，例如，氯化钠、甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、乙酸钠、乙酸钾、乙酸钙、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾或碳酸氢钠，

20 通式 (X) 给出本发明制备方法 a-4) 第一反应步骤中所需的作为起始反应物的草酸酯酰胺 (oxalateamide) 的一般定义。通式 (X) 中， R^1 和 R^2 优选或特别优选那些已在通式 (IX) 中定义过的优选或特别优选的 R^1 和 R^2 基团； R^3 基团代表了烷基，优选是甲基和乙基。

25 通式 (X) 所示的一些起始反应物是已知物质，并且/或者它们可通过已知方法来制备 (参考文献: EP-A 469889)。

完成本发明制备方法 a-4) 第一反应步骤进一步所需的羟胺或其盐是常用的合成化学产物。

30 通式 (XII) 给出完成本发明制备方法 a-4 第二反应步骤所需的作为起始反应物的亚烷基衍生物的一般定义。通式 (XII) 中，A 优选或特别优选是那些已在通式 (I) 中定义过的优选或特别优选的 A 基团； Y^4 和 Y^5 可相同或不同，并且代表：卤素，优选氯或溴；烷基磺酰基，优选甲磺酰基；或芳基磺酰基，优选甲苯磺酰基。

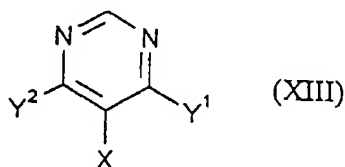
式 (III) 给出在本发明制备方法 a) 中所需的作为另外的起始反应物的卤代嘧啶的一般定义。式 (III) 中, R、Q 和 X 优选或特别优选是那些已在式 (I) 中定义过的优选或特别优选的 R、Q 和 X 基团, Y¹ 代表卤素, 优选氟或氯。

5 式 (III) 所示的一些起始反应物已公开, 并且/或者它们可通过已知方法来制备 (参照, 例如: DE - A 4340181; Chem. Ber., 90<1957>942, 951)。

式 (IV) 给出本发明制备方法 b) 中所需的作为起始反应物的苯氧基嘧啶的一般定义。式 (IV) 中, A、E 和 X 优选或特别优选是那些已在式 (I) 中定义过的优选或特别优选的 A、E 和 X 基团。Y² 表示卤素, 优选是氟或氯。

式 (IV) 所示起始反应物是新的化合物, 并且也是本发明的发明内容之一。

如下获得通式 (IV) 的苯氧基嘧啶 (制备方法 b-1): 使通式 (II) 15 所示的羟基化合物与通式 (XIII) 所示三卤代嘧啶的反应产物:



20 其中,

X、Y¹ 和 Y² 相同或不同, 并且分别代表卤素,

如果适宜的话, 上述反应可在稀释剂、酸受体和催化剂存在的条件下进行。

25 作为完成本发明制备方法 b-1) 所需的起始反应物, 式 (II) 定义的羟基化合物在方法 b.1 中已有描述。

式 (XIII) 提供在本发明制备方法 b-1) 中所需的作为另外的起始反应物的三卤代嘧啶的一般定义。式 (XIII) 中, X、Y¹ 和 Y² 代表了卤素, 优选是氟或氯。

30 该三卤代嘧啶是已知的化合物, 并且/或可通过已知的方法来制备 (参照, Chesterfield 等人, J. Chem. Soc. 1955; 3478, 3480)。

式 (V) 提供本发明制备方法 b) 所需的作为另外的起始反应物的

环状化合物的一般定义。式(V)中, R和Q优选或特别优选是那些已在式(I)中定义过的优选或特别优选的R和Q基团。

式(V)所示的环状化合物是合成上已知的化合物, 或者可通过常规方法制得。

5 适用于本发明制备方法 a)、b)和 b-1)的稀释剂是惰性有机溶剂。优选的溶剂包括: 醚, 例如乙醚、二异丙醚、甲基叔丁基醚、甲基叔烷基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或苯甲醚; 腈, 例如乙腈、丙腈、正或异丁腈或苄腈; 酰胺, 例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰苯胺、N-10 甲基吡咯烷酮或六甲基磷酰三胺; 亚砷, 例如二甲基亚砷; 或砷, 例如环丁砷。

如果适宜, 本发明制备方法 a)、b)和 b-1)可在有适当酸受体存在的条件下进行。适宜的酸受体是所有常规无机碱或有机碱。优选的酸受体包括: 碱土金属的氢化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐或碳酸氢15 盐, 或碱金属的氢化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐或碳酸氢盐, 例如, 氯化钠、氯化钾、叔丁醇钾、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钾或碳酸氢钠。

适用于本发明制备方法 a)、b)和 b-1)的催化剂是所有(I)价铜盐, 例如, 氯化亚铜(I)、溴化亚铜(I)或碘化亚铜(I)。

20 当进行本发明所述的制备方法 a)、b)和 b-1)时, 反应温度是在一定的温度范围内变化。通常, 这些制备方法在-20℃至 100℃之间进行, 优选反应温度介于-10℃至 80℃。

本发明中, 所有制备过程通常都是在常压下进行。然而, 反应过程也可能在加压或减压条件下完成, 通常是介于 0.1-10 巴。

25 反应完全后得到反应产物, 采用常规方法后处理和分离(可参照制备实施例)。

本发明活性化合物具有十分显著的杀菌作用, 在实际中可用来防治非所需微生物的生长。这些活性化合物适于作为农作物防护剂, 尤其是作为杀真菌剂。

30 在农作物保护中, 杀真菌剂可防治根肿菌纲、卵菌纲、壶菌纲、接合菌纲、子囊菌纲、担子菌纲和半知菌纲的真菌。

在作物保护中, 杀细菌剂用于防治假单胞菌科、根瘤菌科、肠球

菌科、棒状杆菌科和链霉菌科的细菌。

下面列举出一些引起真菌性疾病和细菌性疾病的在上述病原体概述范围内的菌属例子，但不仅限于此：

- 黄单胞菌属，例如田野黄单胞菌；
- 5 假单胞菌属，例如丁香假单胞菌；
- 欧文氏杆菌属，例如解淀粉欧文氏菌；
- 腐霉属，例如终极腐霉；
- 疫霉属，例如蔓延疫菌；
- 假霜霉菌属，例如菰草假霜霉菌或古巴假霜霉菌；
- 10 单轴霉属，例如葡萄生单轴霉菌；
- 盘梗霉属，例如莴苣盘梗霉菌；
- 霜霉属，例如豌豆霜霉菌或芸苔霜霉菌；
- 白粉菌属，例如禾白粉菌；
- 单丝壳菌属，例如苍耳单丝壳菌；
- 15 柄球菌属，例如苹果白粉病柄球菌；
- 黑星菌属，例如苹果黑星菌；
- 核腔菌属，例如圆核腔菌或麦类核腔菌（分生孢子型：德氏霉属，
异名：长蠕孢属）；
- 旋孢霉属，例如禾旋孢霉（分生孢子型：德氏霉属，异名：长蠕
20 孢属）；
- 单胞锈菌属，例如疣顶单胞锈菌；
- 柄锈菌属，例如隐匿柄锈菌；
- 核盘菌属，例如油菜核盘菌；
- 腥黑粉菌属，例如小麦腥黑粉菌；
- 25 薄膜革菌属，例如佐佐木氏薄膜革菌；
- 梨孢霉属，例如稻梨孢霉；
- 镰孢菌属，例如大刀镰孢菌；
- 葡萄孢属，例如灰色葡萄孢；
- 壳针孢属，例如颖枯壳针孢；
- 30 小球腔菌属，例如颖枯病小球腔菌；
- 尾孢属，例如灰色尾孢；
- 链格孢属，例如甘蓝黑斑病链格孢； 和

假小尾孢属，例如柔毛假小尾孢。

在防治植物疾病所需的浓度下，活性化合物能被植物很好地耐受这一事实，使得能够处理植物的地上部分、无性繁殖原种和种子以及土壤。

5 本发明活性化合物尤其适用于防治谷类作物的疾病，例如，防治白粉菌属、镰孢菌属、小尾孢属和柄锈菌属引起的疾病；或者用于防治葡萄栽培或水果和蔬菜生产中的疾病，例如防治黑星菌属、单丝壳菌属、疫菌属和单轴霜菌属引发的作物疾病；或者，用于防治稻类疾病，例如梨孢菌。此外，本发明活性化合物具有非常强的广谱的体外
10 活性。

 根据本发明活性化合物的物理和/或化学特性，可将活性化合物制备成常规制剂，例如溶液、乳液、悬浮液、粉剂、泡沫剂、糊剂、颗粒剂、气雾剂、种子专用的包封于聚合物内并包衣的微囊组合物、或 ULV（超低容量）冷雾或热雾制剂。

15 可采用常规方法来制备上述制剂，例如，将活性化合物与增量剂（即液体溶剂）、加压液化的气体和/或固体载体混合，并可选择性地使用表面活性剂，即乳化剂和/或分散剂和/或发泡剂。当以水作为增量剂时，还可使用例如有机溶剂等作为辅助溶剂。下列是适于作为液体溶剂的主要例子：芳族化合物，如二甲苯、甲苯或烷基苯；氯化
20 芳族化合物或氯化脂族碳氢化合物，例如氯苯、氯乙烯或二氯甲烷；脂族烃，例如环己烷；或链烷烃，例如矿物油；醇类，例如丁醇或乙二醇及其醚和酯；酮类，例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮；强极性溶剂，例如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷；或水。液化气体增量剂或载体是指在环境温度和常压下为气态的液体，如气雾推进
25 剂，其中例如卤代烃，或丁烷、丙烷、氮气和二氧化碳。适当的固体载体可例如是：研磨的天然矿质，如高岭土、粘土、滑石、白垩、石英、硅镁石、蒙脱石或硅藻土；以及经研磨的合成矿质，例如高分散硅石、氧化铝和硅酸盐。颗粒用的适当固体载体可例如是：压碎并分级的天然岩石，如方解石、大理石、浮石、海泡石；或者是，无机和
30 有机粉材的合成颗粒和有机材料颗粒，例如锯木、椰壳、玉米穗轴和烟草杆。适当的乳化剂和/或发泡剂可例如是：非离子和阴离子乳化剂，如聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚，例如是烷基芳基聚乙

二醇醚；烷基磺酸盐，烷基硫酸盐、芳基磺酸盐，或蛋白水解产物。适当的分散剂可例如是：木质素-亚硫酸废液和甲基纤维素。

制剂中可包含：粘合剂，例如羧甲基纤维素；以及，粉末、颗粒或乳胶形式的天然和合成聚合物，例如阿拉伯胶，聚乙烯醇和聚乙烯乙酸酯；或者还包括，天然磷脂例如脑磷脂和卵磷脂及合成磷脂。其他添加剂包括矿质或植物油。

所用着色剂可例如是：无机颜料，例如氧化铁、氧化钛和普鲁士蓝；有机染料，例如茜素染料、偶氮染料和酞菁染料。制剂还可含有痕量营养素，例如铁、镁、硼、铜、钴、钼和锌的盐类化合物。

10 制剂通常包含 0.1-95% 重量的活性化合物，优选含有 0.5-90% 重量。

本发明所述活性化合物或其制剂还能够进一步与现有杀真菌剂、杀细菌剂、杀螨剂、杀丝虫剂或杀昆虫剂组成混合物，形成混合物的目的可例如是拓宽抗菌（杀虫）谱或防止抗性的形成。在多数情况下，混合物可达到增效效果，即，混合物作用活性强于各个化合物分别使用时的效果。

特别有利的混合物例子包含下列化合物：

杀真菌剂：

20 2-氨基丁烷、2-苯胺基-4-甲基-6-环丙基-嘧啶、2',6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-甲基-1,3-噻唑-羧酰苯胺、2,6-二氯-N-(4-三氟甲基苄基)苯甲酰胺、(E)-2-甲氧基亚氨基-N-甲基-2-(2-苯氧基苄基)乙酰胺、8-羟基噻啉硫酸盐、甲基(E)-2-{2-[6-(2-氟基苯氧基)-嘧啶-4-氧基]-苄基}-3-甲氧基丙烯酸酯、甲基(E)-甲胍基[α-(o-甲苄氧基) o-甲苄基]乙酸酯、2-苯基苯酚(OPP)、aldimorph、
25 氯丙磷、敌菌灵、戊环唑、苯霜灵、碘萎灵、苯菌灵、乐杀螨、联苯、双苯三唑醇、灭瘟素、糠菌唑、磺嘧菌灵、丁赛特、多硫化钙、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、甲基克杀螨、地茂散、氯化苦、百菌清、乙菌利、硫杂灵、霜脲氰、环唑醇、酯菌胺、防霉酚、苄氯三唑
30 醇、抑菌灵、哒菌清、氯消胺、乙霉威、噁醚唑、菌核净、烯酰吗啉、敌乐唑、消满普、二苯胺、吡菌硫、灭菌磷、二噻农、多果定、腈菌酮、克瘟散、环氧唑(epoxyconazole)、乙嘧啶、氯唑灵、异噻菌

醇、苯氧唑、呋菌胺、种衣酯、拌种咯、涕丙啉、丁苯吗啉、薯瘟散、毒菌锡、福美铁、噻菌胺、氟啶胺、fludioxonil、氟菌安、fluquinconazole、氟硅唑、磺菌胺、氟酰胺、粉唑醇、灭菌丹、乙磷铝、四氯苯酞、呋菌灵、呋霜灵、拌种胺、双辛肟胺、六氯苯、己唑醇、土菌消、烯菌灵、酰胺唑、双肟辛醋酸盐、稻瘟净 (IBP)、异菌脲、稻瘟灵、春雷霉素、铜制剂, 例如: 氢氧化铜、环烷酸铜、氧氯化铜、硫酸铜、氧化铜、喹啉铜和波尔多混合物、锰铜混剂、代森锰锌、代森锰、噻菌胺、灭锈胺、甲霜灵、metconazole、磺菌威、甲呋菌胺、代森联、噻菌胺、腈菌唑、福美镍、异丙消、氟苯嘧啶醇、甲呋酰胺、噁霜灵、oxamocarb、氧化萎锈灵、稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、稻病磷、匹马菌素、啉啉宁、多氧菌素、烯丙异噻唑、咪鲜安、二甲菌核利、霜霉威、丙环唑、甲基代森锌、定菌磷、啉斑肟、pyrimethanil、咯嗪酮、五氯硝基苯 (PCNB)、硫和硫制剂、戊唑醇、叶枯酞、四氯硝基苯、氟醚唑、噻菌灵、噻菌清、甲基托布津、福美双、甲基立枯磷、灭锈胺、三唑酮、三唑醇、唑菌嗪、杨菌胺、三环唑、十三吗啉、氟菌唑、噻菌灵、triticonale、井冈霉素 A、乙烯菌核利、代森锌、福美锌。

杀细菌剂:

拌棉酚、防霉酚、氯定、福美镍、春雷霉素、异噻菌酮、呋喃羧酸、土霉素、烯丙异噻唑、链霉素、叶枯酞、硫酸铜和其他铜制剂。

杀虫剂/杀螨剂/杀线虫剂:

齐墩螨素、乙酰甲胺磷、氟酯菊酯、棉铃威、涕灭威、高效氯氟菊酯、双甲脒、阿维菌素、AZ 60541、苦楝素、乙基谷硫磷、谷硫磷、三唑锡、苏云金杆菌、4-溴-2-(4-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯基-3-腈、苯噁威、丙硫克百威、杀虫磺、氟氯氟菊酯、氟氯菊酯、丁苯威、溴醚菊酯 (brofenprox)、溴硫磷、混戊威、噻嗪酮、丁酮威、丁基吡啶酮、硫线磷、西维因、呋喃丹、三硫磷、丁硫克百威、杀螟丹、除线威、chloroethoxyfos、毒虫畏、定虫隆、氯甲硫磷、N-[(6-氯-3-吡啶基) -甲基]-N'-氟基-N-甲基-乙基亚氨基酰胺、毒死蜱、甲基毒死蜱、顺式苄呋菊酯、三氟氯氟菊酯、四螨嗪、杀螟腈、乙氧菊酯、氟氯氟菊酯、氟氯氟菊酯、氟氯菊酯、灭蝇胺、溴氟菊酯、

甲基内吸磷、异-O五九 II、异吸硫磷 II、杀螨隆、地亚农、氯线
 磷、敌敌畏、dicliphos、百治磷、乙硫磷、伏虫脲、乐果、甲基毒
 虫畏、二噁硫磷、乙拌磷、克瘟散、emamectin、高氟戊菊酯、乙硫
 甲威、乙硫磷、醚菊酯、丙线磷、乙噻硫磷、克线磷、啮螬醚、螬克
 5 锡、杀螟松、仲丁威、苯硫威、双氧威、甲氟菊酯、fenpyrad、啮螬
 酯、倍硫磷、高氟戊菊酯、锐劲特(fipronil)、氟啶胺、fluazuron、
 氟螬脲、氟氟戊菊酯、氟虫脲、flufenprox、氟胺氟菊酯、地虫硫磷、
 安果、噻啉硫磷、fubfenprox、呋线威、六六六、庚烯磷、氟铃脲、
 噻螬酮、咪蚜胺、异稻瘟净、氯啉磷、异丙胺磷、异丙威、噻啉磷、
 10 伊维菌素、氯氟氟菊酯、lufenuron、马拉硫磷、灭蚜硫磷、速灭磷、
 倍硫磷亚砷、蜗牛敌、丁烯硫磷、甲胺磷、甲噻硫磷、甲硫威、灭多
 威、速灭威、米尔倍菌素、久效磷、moxidectin、二溴磷、NC 184、
 nitenpyram、氧化乐果、草肼威、砷吸硫磷、异砷磷、对硫磷、甲基
 对硫磷、氯菊酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、辛
 15 硫磷、抗蚜威、甲基噻啉硫磷、噻啉硫磷、丙溴磷、甲丙威、丙虫磷、
 残杀威、低毒硫磷、发果、pymetrozin、吡啉硫磷、苯吡啉硫磷、反
 灭菊酯、除虫菊酯、啮螬酮、pyrimidifen、蚊蝇醚、啮螬硫磷、水杨
 硫磷、硫线磷、施乐宝(silafuofen)、治螟磷、甲丙硫磷、米满
 (tebufenozid)、吡啉胺(tebufenpyrad)、特丁噻啉硫磷、伏虫
 20 隆、七氟菊酯、双硫磷、叔丁威、特丁甲拌磷、杀虫畏、thiafenox、
 硫双灭多威、己酮肼威、甲基乙拌磷、啮线磷、苏芸金菌素、四溴菊
 酯、苯赛螬、三啉硫磷、triazuron、敌百虫、杀虫隆、trimethacarb、
 烷灭硫磷、二甲威、二甲苯威、zetamethrin.

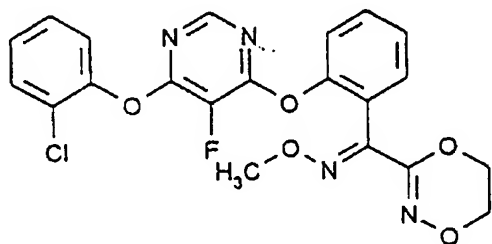
也可以是与其它已有的活性化合物，例如除草剂或肥料或生长调
 25 节剂一起的混合物。

上述活性化合物可以以其本身，以其可商品化的制剂，或者是由
 上述制剂配制的使用形式使用，使用形式是例如即可使用的溶液、悬
 浮液、可湿性粉剂、糊剂、可溶性粉剂、粉剂和颗粒剂。活性化合物
 通过常规方法即可施用，例如浇灌、喷雾、弥雾、播散、起泡、涂布
 30 等类似方法。也可以通过超低容量法，或将活性化合物制剂或活性化
 合物本身施于土壤内的方式来施用活性化合物。还可以用活性化合物
 处理植物种子。

处理种子中，活性化合物用量通常介于 0.001-50 克/每千克种子，优选 0.01-10g/每千克种子。

制备实施例:

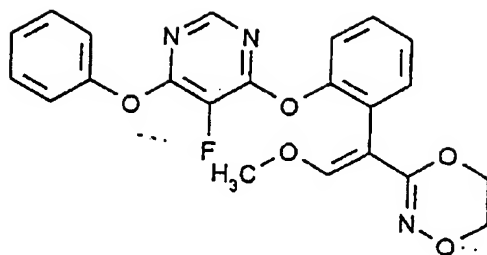
实施例 1



在 20℃ 下将全部 136.8g (0.56mol) 的 4- (2- 氯代苯氧基) - 5,6- 二氟嘧啶一次性地加入到 135.3g (0.56mol) 3- [1- (2- 羟基苯基) - 1- (甲氧亚胺基) - 甲基] - 5,6- 二氢 - 1,4,2- 二噁嗪和 197.6g 研磨碳酸钾的 460ml 乙腈混合液中, 在该加料过程中温度会升至 31℃。反应混合物在 50℃ 下继续搅拌 6 小时, 然后, 在不加热条件下反应过夜, 此时反应温度降低。随后, 在反应混合物中加入 2.3L 冰 - 水并持续搅拌 5 小时, 析出产物的结晶。经抽滤分离出产物, 并用 0.57L 水分次洗涤。得到熔点为 75℃ 的 260g (97.8% 理论值) 3- {1- [2- (4- (2- 氯代苯氧基) - 5- 氟代嘧啶 - 6- 基氧基) - 苯基] 1- (甲氧亚氨基) - 甲基} - 5,6- 二氢 - 1,4,2- 二噁嗪。

实施例 2

5



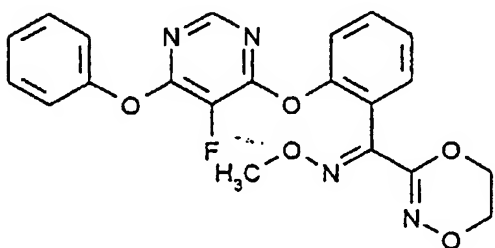
方法 a)

- 10 在 0℃ 下将 0.119g 氢化钾 (60% 的矿物油悬浮液) 加入到含有 0.7g (0.00298mol) 3-[1-(2-羟基苯基)-2-甲氧基乙烯-1-基]-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪和 0.6g (0.00288mol) 4-苯氧基-5,6-二氟嘧啶的 10ml 二甲基甲酰胺溶液中, 混合物在 20℃ 持续搅拌 12 小时。然后, 将反应混合物倾入水中, 并用乙酸乙酯萃取。
- 15 合并的有机萃取相用硫酸钠干燥, 随后减压浓缩。残留物上硅胶色谱柱并用环己烷/乙酸乙酯 (1:1) 洗脱。得到 0.4g (理论值的 82%) 的 3-{1-[2-(4-苯氧基-5-氟代嘧啶-6-基氧基)-苯基]-2-甲氧基乙烯-1-基}-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪。

- 20 ¹H NMR 谱 (CDCl₃/TMS): δ = 3.678 (3H); 4.056/4.069/4.083 (2H); 4.300/4.314/4.328 (2H); 6.891 (1H); 7.199-7.475 (9H); 8.063 (1H) ppm.

实施例 3

25



30

方法 b)

将含有 124.1g (0.333mol) 3-{1-[2-(4,5-二氟代嘧啶-6

- 基氧基) - 苯基] - 1 - (甲氧亚氨基) - 甲基} - 5,6 - 二氢 - 1,4,2 - 二噁嗪、31.3g (0.333mol) 苯酚、46g (0.333mol) 碳酸钾和 3.3g 氯化亚铜的 1L 二甲基甲酰胺溶液在 100℃ 条件下搅拌过夜。反应混合物冷却至 20℃, 减压蒸馏除去溶剂。残留物用乙酸乙酯吸收并反复用水洗涤。有机相用硫酸钠干燥并再次减压浓缩。残留物上硅胶色谱柱并用己烷/丙酮 (7:3) 洗脱。得到熔点为 110℃ 的 112.4g (理论值的 97%) 3 - {1 - [2 - (4 - 苯氧基 - 5 - 氟代嘧啶 - 6 - 基氧基) - 苯基] - 1 - (甲氧亚氨基) - 甲基} - 5,6 - 二氢 - 1,4,2 - 二噁嗪。

下表 1 中的式 (I) 化合物可采用实施例 1 - 3 的制备方法, 并且根据在制备过程的一般描述中给出的信息制备。

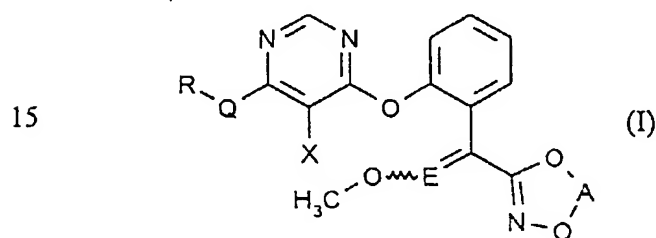


表 1:

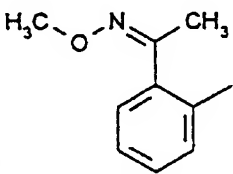
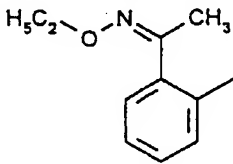
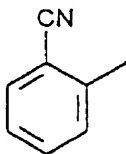
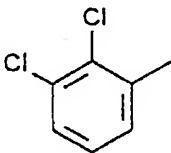
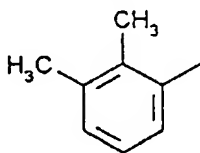
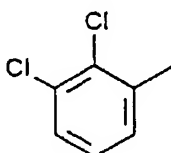
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
4		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
5		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
6		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	m.p.: 135°C
7		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
8		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
9		S	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)

表 1: 续

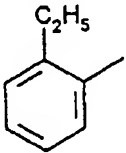
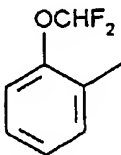
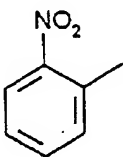
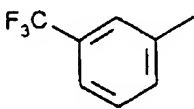
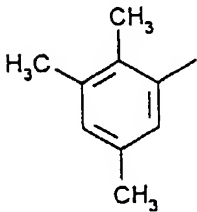
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
10		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
11		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
12		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
13		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
14		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

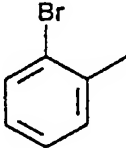
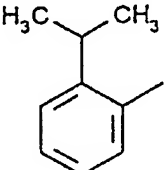
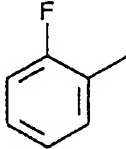
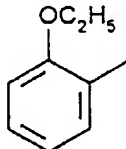
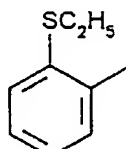
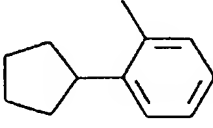
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
15		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
16		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
17		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
18		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
19		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
20		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

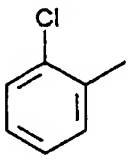
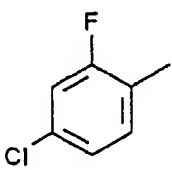
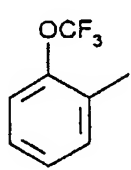
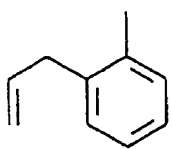
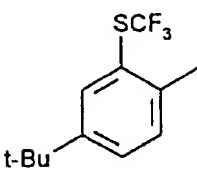
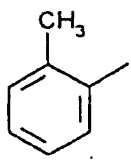
实施 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
21		NH	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
22		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
23		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
24		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
25		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
26		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

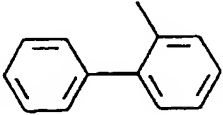
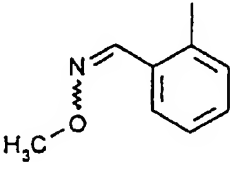
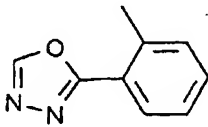
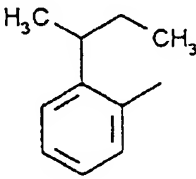
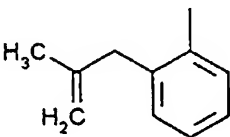
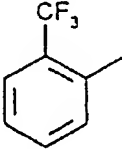
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
27		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.70 (s, 3H)
28		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
29		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
30		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
31		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
32		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)

表 1: 续

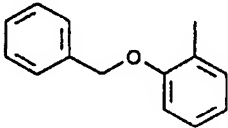
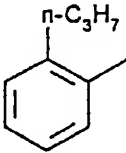
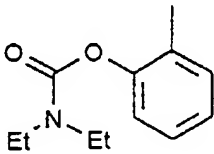
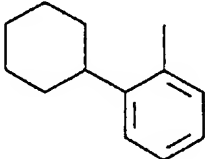
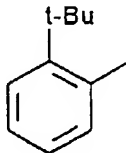
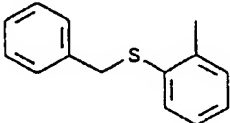
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
33		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.75 (s, 3H)
34		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
35		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.90 (s, 3H)
36		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
37		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
38		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)

表 1: 续

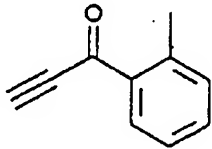
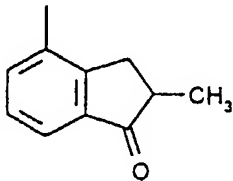
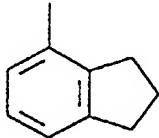
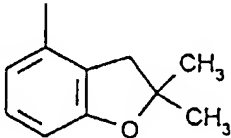
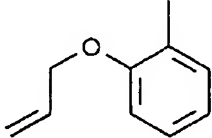
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
39		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
40		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
41		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
42		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
43		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

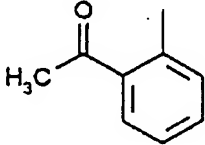
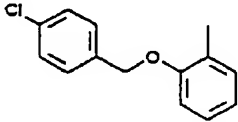
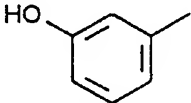
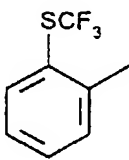
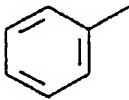
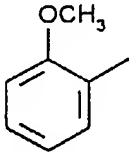
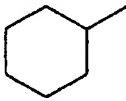
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
44		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
45		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
46		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
47		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
48		-CH ₂ -O-	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
49		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
50		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

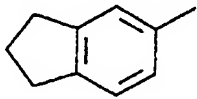
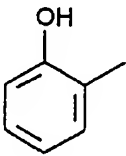
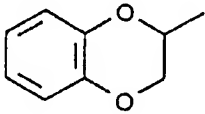
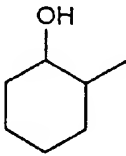
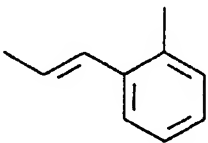
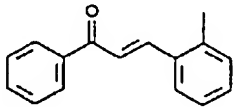
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
51		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	m.p.: 168°C
52		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	m.p.: 192°C
53		-CH ₂ -O-	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
54		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
55		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
56		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

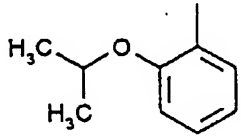
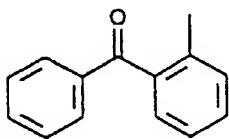
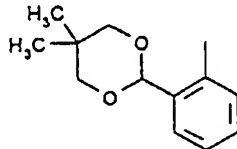
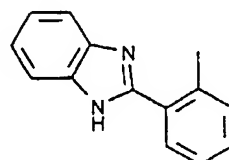
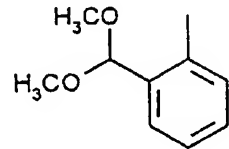
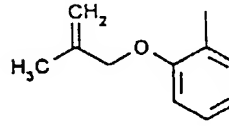
实施例 序号	R	Q	X E	A	物理数据
57		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
58		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
59		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
60		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
61		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
62		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

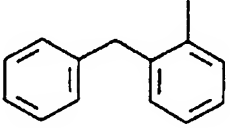
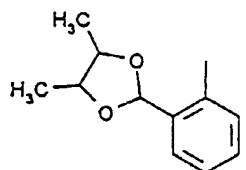
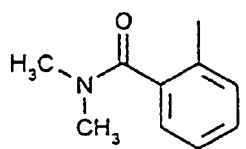
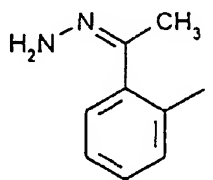
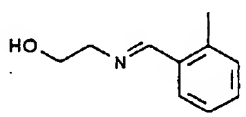
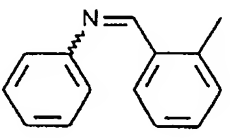
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
63		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
64		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
65		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
66		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
67		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
68		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

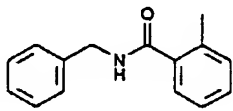
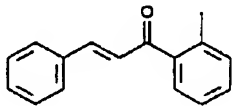
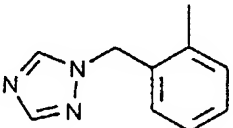
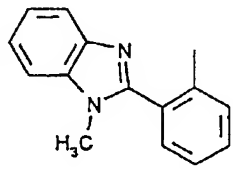
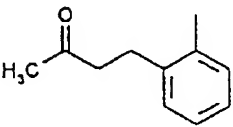
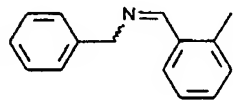
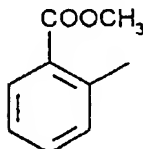
实施 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
69		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.70 (s, 3H)
70		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.75 (s, 3H)
71		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
72		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.75 (s, 3H)
73		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
74		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
75		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

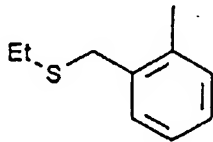
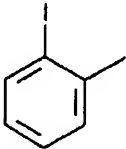
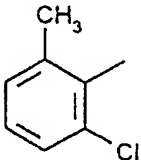
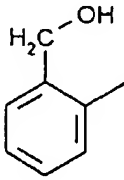
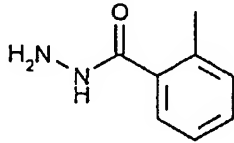
实施例 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
76		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
77		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
78		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
79		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
80		O	F	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

表 1: 续

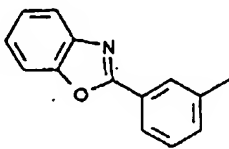
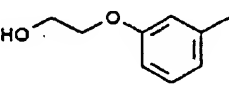
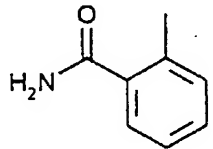
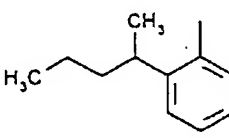
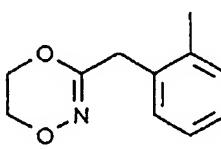
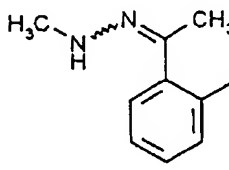
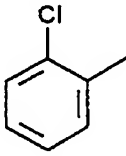
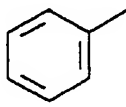
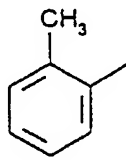
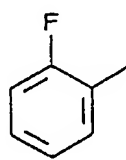
实施例 序号	R	Q	X E	A	物理数据
81		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.80 (s, 3H)
82		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.90 (s, 3H)
83		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	m.p.: >200°C
84		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
85		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
86		O	F N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

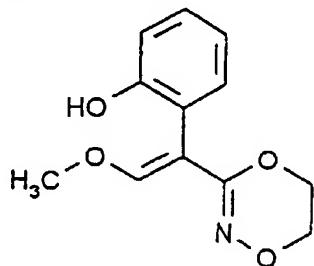
表 1: 续

实施 序号	R	Q	X	E	A	物理数据
87		O	Cl	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
88		O	Cl	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.90 (s, 3H)
89		O	Cl	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)
90		O	Cl	N	-CH ₂ -CH ₂ -	NMR*: 3.85 (s, 3H)

*) ¹H NMR 谱中以氘代氯仿 (CDCl₃) 或六氘代二甲基亚砜 (DMSO - d₆) 作溶剂且四甲基硅烷 (TMS) 作内标物。化学位移值是以 ppm 表示的 δ 值。

通式 (IIa) 所示起始反应物的制备

实施例 (IIa-1):



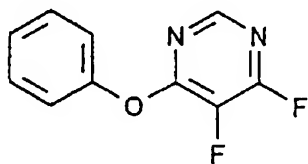
方法 a-1)

在 20℃ 下 7.5g (0.0235mol) 3-[1-[2-(4-羟基苯基)-2-甲氧基乙烯-1-基]-5,6-二氢-1,4,2-二噁
10 基)-2-甲氧基乙烯-1-基]-5,6-二氢-1,4,2-二噁
然后滤除掉离子交换树脂, 减压浓缩过滤液。残留物上硅胶色谱柱并
用环己烷/乙酸乙酯 (1:1) 洗脱。得到 1g (理论值的 18%) 3-[1-
15 - (2-羟基苯基)-2-甲氧基乙烯-1-基]-5,6-二氢-1,4,2-
-二噁。

$^1\text{H NMR}$ 谱 (CDCl_3/TMS): $\delta = 3.794$ (3H); 4.102-4.130 (2H);
4.383-4.411 (1H); 6.846 (1H); 6.885-6.994 (2H); 7.157-
7.260 (2H) ppm.

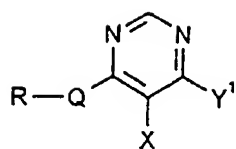
通式 (III) 所示起始反应物的制备

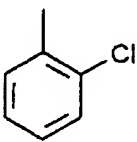
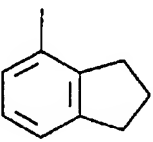
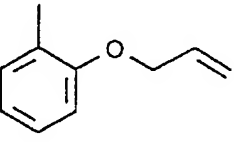
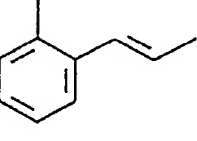
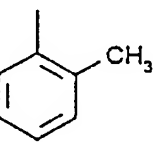
20 实施例 (III-1):

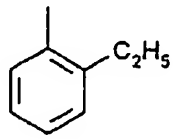
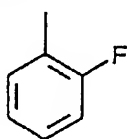
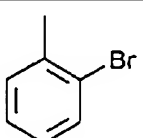
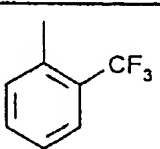


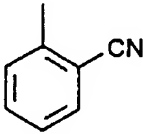
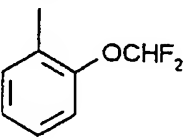
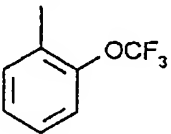
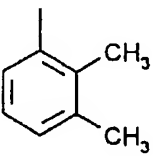
25 在 0℃ 时将含有 42.4g (0.45mol) 苯酚和 50.4g (0.45mol) 丁
醇钾的 400ml 四氢呋喃溶液滴加到含 80g (0.6mol) 4,5,6-三氟嘧
啶的 1L 四氢呋喃溶液中。当滴加完毕后, 反应化合物在 0℃ 下持续
搅拌 30 分钟, 然后倾入水中并用乙酸乙酯萃取。有机相用硫酸钠干
30 燥并真空浓缩, 在低沸点石油醚中搅拌残留物。得到熔点为 65-66
℃ 的 63.8g (理论值的 68.1%) 4-苯氧基-5,6-二氟嘧啶。

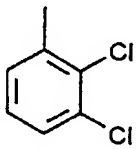
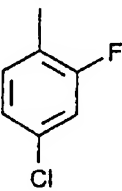
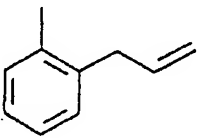
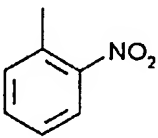
通式化合物可通过类似于实施例 (III-1) 的方法制得。

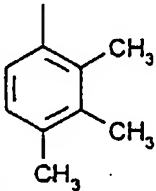
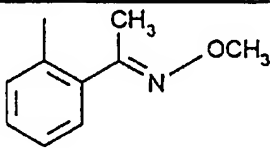
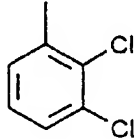


实施例	R	Q	X	Y ¹	物理数据
III-2		O	F	F	m.p. 91°C/0,6 毫巴 Log P 3.20
III-3		O	F	F	Log P 3.74
III-4		O	F	F	Log P 3.32
III-5		O	F	F	Log P 3.66
III-6		O	F	F	

实施例	R	Q	X	Y ¹	物理数据
III-7		O	F	F	
III-8		O	F	F	
III-9		O	F	F	
III-10		O	F	F	

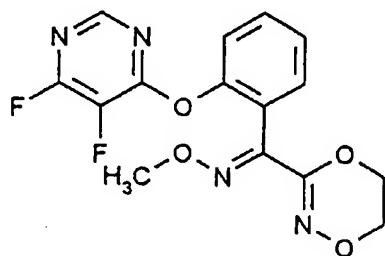
实施例	R	Q	X	Y ¹	物理数据
III-11		O	F	F	
III-12		O	F	F	
III-13		O	F	F	
III-14		O	F	F	

实施例	R	Q	X	Y ^I	物理数据
III-15		O	F	F	
III-16		O	F	F	
III-17		O	F	F	
III-18		O	F	F	

实施例	R	Q	X	Y ¹	物理数据
III-19	 <chem>Cc1cc(C)c(C)cc1</chem>	O	F	F	
III-20	 <chem>COC=Nc1ccccc1</chem>	O	F	F	
III-21	 <chem>Clc1cc(Cl)ccc1</chem>	S	F	F	

通式 (IV) 所示起始反应物的制备

实施例 (IV-1)



10 方法 b-1)

在 0℃ 下将含 47.2g (0.2mol) 3-[1-(2-羟基苯基)-1-(甲氧亚氨基)-甲基]-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪 (WO-A-9504728) 的 1L 四氢呋喃溶液依次用 29.3 (0.22mol) 4,5,6-三氟嘧啶和 6.0g (0.2mol) 氢化钠 (80% 的植物油悬浮液) 进行处理, 反应物少量多次加入。反应混合物在 0℃ 下继续搅拌 3 小时, 随后, 不再进行冷却, 继续搅拌过夜。残留物用乙酸乙酯消化并用水反复洗涤。有机相用硫酸钠干燥并减压浓缩, 得到粘稠油状物, 该油状物可缓慢形成结晶。得到熔点为 98℃ 的 68.7g (理论值的 98%) 3-{1-[2-(4,5-二氟嘧啶-6-基氧基)-苯基]-1-(甲氧亚氨基)-甲基}-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪。

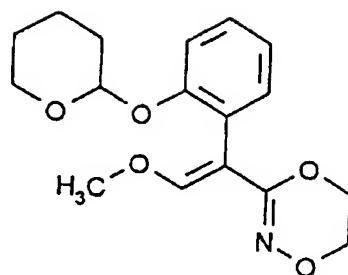
实施例 (IV-2), 即 3-{1-[2-(5-氯代-4-氟代嘧啶-6-基氧基)-苯基]-1-(甲氧亚氨基)-甲基}-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪可通过类似于实施例 (IV-1) 的方法来制备, 得到该高粘稠油状物。

25 ^1H NMR 谱 (CDCl_3/TMS): $\delta = 3.80$ (s, 3H) ppm.

通式 (VI) 所示前体化合物的制备:

实施例 (VI-1):

5



方法 a-2)

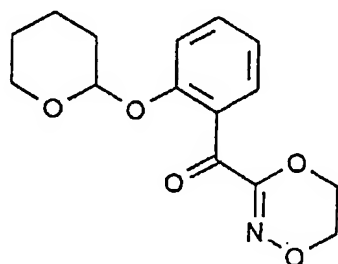
10 将 31.2g (0.091mol) 氯化甲氧基亚甲基-三苯基-磷与 10.2g (0.091mol) 叔丁醇钾的 100ml 四氢呋喃混合液在 20℃ 下搅拌 20 分钟。随后加入含 13.3g (0.0457mol) 3-[2-(四氢吡喃-2-基氧基)-苯甲酰基]-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪的 100ml 四氢呋喃溶液, 反应混合物在沸点下回流 12 小时。然后将混合物减压浓缩, 残留物在水和乙酸乙酯间进行分配。分离出有机相并用硫酸钠干燥。残留物上硅胶色谱柱并用环己烷/乙酸乙酯 (1:1) 洗脱。得到 9.2g (理论值的 63%) 的 3-{1-[2-(四氢吡喃-2-基氧基)-苯基]-2-甲氧基乙烯-1-基}-5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪。

20 ^1H NMR 谱 (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.5-1.92$ (6H); $3.5-4.0$ (2H); 3.730 (3H); $4.056-4.111$ (2H); $4.295-4.325$ (2H); $5.410/5.420$ (1H); 6.963 (1H); $6.950-7.461$ (4H) ppm.

通式 (VII) 所示前体化合物的制备:

实施例 (VII-1):

25



30 方法 a-3)

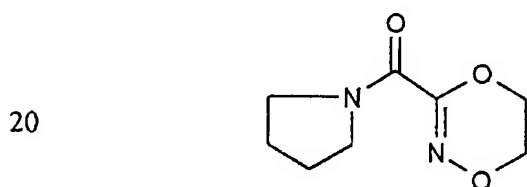
将 5g (0.0193mol) 1-(四氢吡喃-2-基氧基)-2-溴苯 (合成, 1987, 第 951 页) 溶解在 20ml 四氢呋喃中, 将该溶液冷却至

-40℃.在-40℃条件下,依次将 10.8 (0.0388mol) N-丁基锂(浓度为 23% 的己烷溶液)和浓度为 50% 的含 7.2g (0.0195mol) 1-(5,6-二氢-1,4,2-二噁嗪-3-基)-1-(吡咯烷基-1-基)-甲酮的四氢呋喃溶液滴加到上述溶液中,反应混合物在此温度条件下继续
5 搅拌 10 分钟.向反应混合物中滴加含 4.2g (0.0785mol) 氯化铵的 25ml 水溶液,随后加入乙醚.分离出有机相,水相反复用乙醚萃取,合并后的有机相用硫酸钠干燥并减压浓缩.残留物在戊烷中研制时结晶.滤出结晶并用 5ml 二异丙醚洗涤两次.得到 2.4g (理论值的 35.8%) 3-[2-(四氢吡喃-2-基氧基)-苯甲酰基]-5,6-二氢-
10 1,4,2-二噁嗪 (HPLC 分析的含量: 84%).

^1H NMR 谱 (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.565\text{--}1.954$ (6H); $3.54\text{--}3.68$ (1H); $3.78\text{--}4.0$ (1H); $4.154\text{--}4.354$ (2H); $4.448\text{--}4.510$ (2H); 5.512 (1H); $7.004\text{--}7.056$ (1H); $7.199\text{--}7.227$ (1H); $7.408\text{--}7.463$ (2H) ppm.

15 通式 (IX) 所示前体化合物的制备:

实施例 (IX-1):



方法 a-4)

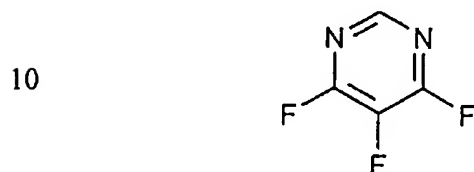
将 44.9g (0.8mol) 氢氧化钾溶解在 107ml 甲醇中, 27.8g (0.4mol) 盐酸羟胺溶解在 180ml 甲醇中, 在 35-40℃ 的温度范围内使上述两种溶液混合. 然后在 10-20℃ 条件下加入 34.2g (0.2mol) 氧代吡咯烷-1-基乙酸乙酯 (EP-A-469889), 反应
25 混合物在 20℃ 搅拌 30 分钟. 随后依次加入 27.6g (0.2mol) 碳酸钾和 169.1g (0.9mol) 二溴乙烷, 反应混合物在沸点下回流 4 小时. 过滤除去其中的盐, 减压浓缩滤液, 残留物用 600ml 乙酸乙酯消化, 有机相依次用 50ml 饱和氯化钠水溶液和 50ml 半饱和氯化钠水溶液洗
30 涤. 有机相用硫酸钠干燥, 真空 (最终达到 2 毫米汞柱的高真空度) 和 60℃ 下蒸馏除去溶剂得到 20.9g (理论值的 52.2%) 1-(5,6-二

氢-1,4,2-二噁嗪-3-基)-1-(吡咯烷-1-基)-甲酮(HPLC 分析的含量: 92%)。

¹H NMR 谱(CDC1₃/TMS): δ = 1.841-1.978 (4H); 3.491-3.547 (2H); 3.709-3.793 (2H); 4.166-4.194 (2H); 4.460-4.487 (2H) ppm.

通式(XIII)所示前体化合物的制备:

实施例(XIII-1):



将含有 609g 氯化钾的 2.3L 环丁砜混合液在 145℃ 和 20 毫巴条件下蒸馏除去 500ml 液体以达到干燥目的。依次将 1054g 的 5-氯-4,6-二氟嘧啶(DE-A 3843558) 和 25g 溴化四苯基磷加入到上述混合液中, 注入氮气使压强达到 5 巴, 混合物在 240℃ 继续搅拌 24 小时, 该反应过程中压强会升至 11 巴。然后, 将反应混合物冷却至 80℃ 并降低其中的压强。再将反应混合物在常压下缓慢加热, 在该反应过程中可馏出产物。当底部温度达到 200℃ 时, 将压强减至 150 毫巴, 这样可加速蒸馏并进一步得到产物。最后共得到熔点为 86-87℃ 的 664g (理论值的 70.7%) 4,5,6-三氟嘧啶。

应用实施例

实施例 A: 疫霉菌试验(番茄)/保护性试验

溶剂: 4.7 重量份的丙酮

25 乳化剂: 0.3 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合, 然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

防护活性试验: 将上述活性化合物制剂喷洒在植物幼苗上。当喷洒层变干后, 将该植物用在含有蔓延疫霉的孢子水悬浮液接种。

30 将上述植物放置在温度为 20℃ 且相对空气湿度为 100% 的培养箱内进行培植。

接种 3 天后评估试验结果。

在此试验中，在 100ppm 活性化合物浓度下达，可显示出超过 90 % 作用效力的化合物有：例如制备实施例化合物 (1)、(2)、(3)、(6)、(8)、(10)、(17)、(40)、(41)、(43)、(47)、(49)、(55)、(63)、(76)、(77) 和 (78)。

5 实施例 B: 单轴霉菌试验 (葡萄) / 保护性试验

溶剂: 4.7 重量份的丙酮

乳化剂: 0.3 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

10 保护活性试验: 将上述活性化合物制剂喷洒在植物幼苗上。当喷洒层变干后，将上述植物用含有葡萄生单轴霉菌的孢子水悬浮液接种。在温度为 20-22℃ 且相对空气保湿为 100% 的湿度箱内培植 1 天。然后移至温度为 21℃ 且空气湿度为约 90% 的温室中放置 5 天。再将该植物在保湿箱内润湿并放置 1 天。

15 接种 6 天后评估试验结果。

在此试验中，在示范的 100ppm 活性化合物浓度下，可显示出达 100% 作用效力的化合物有：例如制备实施例化合物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(8)、(10)、(11)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(22)、(23)、(26)、(28)、
20 (32)、(33)、(38)、(39)、(40)、(41)、(43)、(45)、(47)、(48)、(49)、(53)、(55)、(63)、(76)、(77) 和 (78)。

实施例 C: 单丝壳菌试验 (黄瓜) / 保护性试验

溶剂: 4.7 重量份的丙酮

25 乳化剂: 0.3 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

保护活性试验: 将上述活性化合物制剂喷洒在植物幼苗上。当喷洒层变干后，将植物用苍耳单丝壳真菌的分生孢子喷粉。

30 然后将该植物放置在温度为 23-24℃ 且相对空气湿度为约 75% 的温室内进行培植。

接种 10 天后评估试验结果。

在此试验中，在 100ppm 活性化合物浓度下，可显示出高达 100% 作用效力的化合物有：例如制备实施例化合物 (1)、(2)、(3)、(8)、(10)、(13)、(15)、(17)、(22)、(23)、(26)、(28)、(37)、(41)、(47)、(48) 和 (49)。

5 实施例 D: 黑星菌试验 (苹果) / 保护性试验

溶剂: 4.7 重量份的丙酮

乳化剂: 0.3 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

10 保护活性试验: 将上述活性化合物制剂喷洒在植物幼苗上。当喷洒层变膜干后，将植物用含有苹果黑星病病原体 (苹果黑星菌) 的分生孢子悬浮液接种，并将植物在温度 20℃、相对空气湿度为 100% 的培养箱内放置 1 天。

15 然后，该植物放置在温度为 20℃、相对空气湿度为约 70% 的室内。

接种 12 天后评估试验结果。

在此试验中，在 10ppm 活性化合物浓度下，可显示出高达 100% 作用效力的化合物有：例如制备实施例化合物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(8)、(10)、(11)、(13)、(14)、20 (15)、(16)、(17)、(18)、(22)、(26)、(28)、(32)、(33)、(37)、(38)、(39)、(41)、(43)、(45)、(47)、(48)、(49)、(53)、(55)、(63)、(77) 和 (78)。

实施例 E: 白粉菌属试验 (大麦) / 保护性试验

溶剂: 10 重量份的丙酮

25 乳化剂: 0.6 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

保护活性试验: 将上述活性化合物制剂按照指定施用量喷洒在植物幼苗上。

30 当喷洒层变干后，将植物用禾白粉菌大麦亚种 (*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*) 的孢子喷粉。

将该植物放置在温度为 20℃、相对空气湿度为约 80% 的温室

内，这样可引发粉状霉菌小孢的形成。

接种 7 天后评估试验结果。

在此试验中，当活性化合物施用量为 250g/公顷时，相对于未处理的空白对照植物而言，作用效力为 100% 的化合物有：例如化合物 (59)。

实施例 F: 白粉菌属试验 (大麦) / 治疗性试验

溶剂: 10 重量份的 N-甲基吡咯烷酮

乳化剂: 0.6 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

治疗活性试验: 将受试植物幼苗用禾白粉菌大麦亚种 (*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*) 的孢子喷粉，培植 48 小时后，在该植物上喷洒指定施用量的活性化合物。将该植物放置在温度为 20℃、相对空气湿度为约 80% 的温室中，这样可引发粉状霉菌小孢的生成。

培植 7 天后评估试验结果。

在此试验中，在 250g/公顷的活性化合物施用量下，相对于未处理的空白对照植物而言，作用效力为 100% 的化合物有：例如制备实施例化合物 (1) 和 (6)。

试验例 G: 雪腐病镰孢 (大变种 (var. *majus*))

试验 (小麦) / 保护性试验

溶剂: 10 重量份的 N-甲基吡咯烷酮

乳化剂: 0.6 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

保护活性试验: 将上述活性化合物制剂按照指定施用量喷洒在植物幼苗上。

待喷洒层变干后，将该植物用雪腐病镰孢大变种 (*fusarium nivale* var. *majus*) 的分生孢子悬浮液喷雾。

将该植物移至温度为约 15℃、相对空气湿度为约 100% 的带透明培养顶罩的温室内。

接种 4 天后评估试验结果。

在此试验中，当在示范的 250g/公顷的活性化合物施用量下时，

相对于未处理的空白对照植物而言，作用效力 100% 的化合物有：例如制备实施例化合物 (8)、(11)、(14)、(15)、(24)、(33)、(41)、(42) 和 (55)。

实施例 H:

雪腐病镰孢 (大变种 (var. majus)) 试验 (小麦) / 治疗性试验

溶剂: 10 重量份的 N-甲基吡咯烷酮

乳化剂: 0.6 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

10 治疗活性试验: 将植物幼苗用雪腐病镰孢大变种 (*fusarium nivale* var. majus) 的分生孢子悬浮液喷雾。

将受试植物在温度为 15℃、相对空气湿度为 100% 的培养箱内保持 24 小时。随后，将上述活性化合物制剂按照指定施用量喷洒在植物上。

15 待喷洒层变干后，将该植物移至温度为 15℃、相对空气湿度约为 100% 的带透明培养顶罩的温室内。

接种 4 天后评估试验结果。

在此试验中，在示范的 250g/公顷的活性化合物施用量下，相对于未处理的空白对照植物而言，作用效力 100% 的化合物有：例如制备实施例化合物 (43)。

实施例 I:

雪腐病镰孢属 (雪腐变种 (var. nivale))

试验 (小麦) / 保护性试验

溶剂: 10 重量份的 N-甲基吡咯烷酮

乳化剂: 0.6 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

25 制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

保护活性试验: 将上述活性化合物制剂按照指定施用量喷洒在植物幼苗上。

30 待喷洒层变干后，将该植物上用雪腐病镰孢雪腐变种 (*fusarium nivale* var. nivale) 的分生孢子悬浮液喷雾。

将该植物移至温度为 15℃、相对空气湿度约为 100% 的带透明培养顶罩的温室内。

接种 4 天后评估试验结果。

在此试验中，在示范的 250g/公顷活性化合物施用量的下，相对于未处理的空白对照植物而言，作用效力 100% 的化合物有：例如制备实施例化合物 (10)、(11)、(15)、(24)、(32)、(34)、
5 (43) 和 (55)。

实施例 K:

雪腐病镰孢菌(雪腐变种(var. nivale))

试验(小麦)/治疗性试验

溶剂:

100 重量份的二甲基甲酰胺

乳化剂:

0.25 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

10 制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合, 然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

治疗活性试验: 将植物幼苗用雪腐病镰孢雪腐变种(*fusarium nivale* var. *nivale*) 的分生孢子悬浮液喷雾。

15 将受试植物在温度为 15℃、相对空气湿度为 100% 的培养箱内培养 24 小时。随后, 将植物用上述活性化合物制剂按照指定施用量喷雾直至达到露水般湿润。

待喷洒层变干后, 将该植物移至温度为 15℃、相对空气湿度约为 100% 的带透明培养顶罩的温室内。

接种 4 天后评估试验结果。

20 在此试验中, 在示范的 250g/公顷的活性化合物施用量下, 相对于未处理的空白对照植物而言, 作用效力 100% 的化合物有: 例如制备实施例化合物 (24)、(30)、(31)、(34) 和 (43)。

实施例 L:

柔毛假小尾孢试验(小麦)/防护性试验

溶剂:

10 重量份的 N-甲基吡咯烷酮

25 乳化剂:

0.6 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂: 将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合, 然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

30 保护活性试验: 将上述活性化合物制剂按照指定施用量喷洒在植物幼苗上。待喷洒层变干后, 将该植物的茎基部用柔毛假小尾孢子(*Pseudocercospora herpotrichoides*)接种。

将该植物移至温度为 10℃、相对空气湿度约为 80% 的温室内。

接种 21 天后评估试验结果。

在此试验中，在 250g/公顷的活性化合物施用量下，相对于未处理的空白对照植物而言，有作用效力 100% 的化合物有：例如制备实施例化合物（15）、（69）和（71）。

实施例 M:

柄锈菌试验（小麦）/保护活性试验

5 溶剂：10 重量份的 N-甲基吡咯烷酮

乳化剂：0.6 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂：将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

10 保护活性试验：将植物幼苗用含隐匿柄锈菌的 0.1% 琼脂水溶液的孢子悬浮液接种。当该孢子悬浮液变干后，将上述活性化合物制剂按照指定施用量喷洒在植物幼苗上。将该植物放置在温度为 20℃、相对空气湿度为 100% 的培养箱内达 24 小时。

然后将该植物移至温度为 20℃、相对空气湿度为约 80% 的温室内，以促使锈斑形成。

15 接种 10 天后评估试验结果。

在此试验中，在 250g/公顷的活性化合物施用量下，相对于未处理的空白对照植物而言，作用效力 100% 的化合物有：例如制备实施例化合物例（6）和（17）。

实施例 N:

梨孢菌属试验（稻）/保护活性试验

20 溶剂：12.5 重量份的丙酮

乳化剂：0.3 重量份的烷基芳基聚乙二醇醚

制备适合的活性化合物制剂：将 1 重量份的活性化合物与上述重量份的溶剂和乳化剂混合，然后所得的乳油用水将稀释到所需浓度。

25 保护活性试验：将上述活性化合物制剂喷洒在稻秧上直至露水般湿润。喷洒层干燥 1 天后，将稻秧用含稻梨孢菌的孢子悬浮液接种，之后将植物放置在温度为 25℃、相对空气湿度为 100% 的温室内。

接种 4 天后评估致病水平。

30 在此试验中，在 0.05% 的活性化合物下时，相对于未处理的空白对照植物而言，作用效力达 100% 的化合物有：例如制备实施例化合物（2）、（16）、（17）、（18）、（19）、（23）、（24）、（30）、（32）、（35）、（41）和（48）。

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C03B 23/047

C03B 37/027

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97190345.X

[43]公开日 1999年3月3日

[11]公开号 CN 1209792A

[22]申请日 97.7.3 [21]申请号 97190345.X

[30]优先权

[32]97.4.11 [33]US [31]08/838,836

[86]国际申请 PCT/US97/11738 97.7.3

[87]国际公布 WO98/46536 英 98.10.22

[85]进入国家阶段日期 98.12.12

[71]申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 P·E·布莱泽克 W·R·克里斯托弗

D·E·加拉格尔 R·M·霍克

W·J·基弗

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

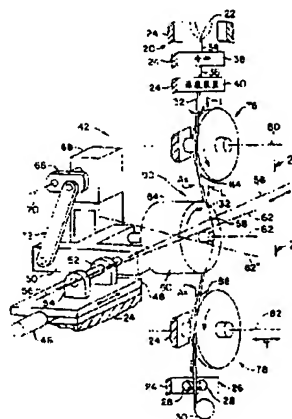
代理人 顾峻峰

权利要求书 5 页 说明书 14 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 用于在光纤中引入受控螺旋的方法和装置

[57]摘要

具有周期反向螺旋的光纤,纤维经一熔化区拉制而成。熔化区下游的纤维冷却区域穿过一对相对部件,移动相对部件,这样接触配合纤维的表面区域沿相对另一个的相对横向方向运动,从而使纤维绕其轴线旋转。接触配合的表面部分的横向运动周期性地反向以使螺旋方向反向。相对部件可包括能斜向倾向于纤维纵向的皮带或辊子。



权 利 要 求 书

1.一种在光纤中形成螺旋的方法, 包括:

(a)拉制纤维, 这样纤维沿熔化区下游纵向相对参照框架运动, 其中在此向下运动过程中纤维是软的并且固化;

5 (b)纤维与设置在所述熔化区下游的固化纤维的相对侧上的相对部件的表面部分接触配合; 以及

(c)移动所述相对部件, 这样, 与纤维接触配合的所述相对部件的表面部分以相对下游纵向中参照框架的速度分量运动, 于是在至少部分拉制步骤中, 至少一所述表面部分相对所述参照框架沿横向于所述纵向的横向方向运动, 并且所述表面部分相对另一个沿所述横向以相对的速度分量运动, 从而使纤维扭转, 于是所述表面部分相对另一个的横向速度分量重复反向, 从而在交替相对方向上使纤维扭转。

2.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述使所述相对部件运动的步骤包括使所述相对部件的第一相对部件运动, 这样, 与第一部件接触配合的第一部件的表面部分在第一表面运动方向上运动, 所述第一表面运动方向在至少部分拉制步骤中倾向于纤维的纵向。

3.如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述使所述第一部件运动的步骤包括使所述第一部件绕横向于所述纵向的第一部件轴线运动, 这样与纤维接触配合的第一部件的表面部分垂直于第一部件轴线运动, 并且使所述第一部件和所述第一部件轴线绕横向于所述纵向和所述横向的一摆动轴线摆动。

20 4.如权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 所述第一部件是一辊子, 并且使所述第一部件运动的步骤包括使所述辊子绕所述第一部件轴线转动。

5.如权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 所述第一部件是一皮带, 并且使所述第一部件运动的步骤包括使所述皮带绕一滑轮运动, 同时所述滑轮绕所述第一部件轴线转动。

25 6.如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 执行所述使所述第一部件运动的步骤以通过在包围与所述纵向平行的标准方向的一变化范围内改变所述第一表面的运动方向。

7.如权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 所述使相对部件运动的步骤包括使第二部件运动, 这样与纤维接触配合的第二部件的表面部分沿第二表面运动方向运动, 所述第二表面运动方向倾斜于纤维的纵向并且在至少部分拉制步骤中与所述第一表面运动方向不同。

8.如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 执行所述使所述相对部件运动的

步骤，这样当所述第一表面运动方向倾向于纵向时，第二表面运动也倾向于纵向并且所述表面运动方向与纵向的角度基本上相同，只是方向相反。

9.如权利要求1所述的方法，其特征在于，使所述相对部件运动的步骤包括在相对对照框架的所述横向上使至少一个所述相对部件变向；并且周期地改变这种变向运动的方向。

10.如权利要求8所述的方法，其特征在于，使所述相对部件运动的步骤包括在所述横向上使两个所述相对部件变向，这样两个所述部件以相同但方向相反的速度横向运动。

11.如权利要求1所述的方法，其特征在于，执行所述使所述相对部件与纤维接触配合的步骤，这样部件相应地在纤维的纵向范围上的同一点处形成一辊隙，并且两个部件在所述辊隙处与纤维接触配合。

12.如权利要求10所述的方法，其特征在于，所述使所述相对部件与纤维接触配合的步骤包括使所述部件相互偏向的步骤。

13.如权利要求1所述的方法，其特征在于，一个所述相对部件包括一对在纵向相互分离的元件，并且在其间构成一间隙，所述使所述相对部件相互配合的步骤包括使两个元件与纤维接触配合、使另一个所述相对部件与纤维接触配合并在纵向与所述间隙对齐、同时使纤维保持张紧的步骤。

14.一种在光纤中形成螺旋的方法，包括：

(a)拉制纤维，这样纤维沿熔化区的下游纵向相对参照框架运动，其中在此向下运动过程中纤维是软的并且固化；

(b)纤维与设置在所述熔化区下游的固化纤维的相对侧上的一对相对辊子的表面部分在所述熔化区下游的辊隙中接触配合，所述辊子的轴线基本上垂直于纵向；

(c)绕所述辊子轴线转动所述辊子；以及

(d)在至少部分拉制步骤中，相对所述参照框架以相反速度沿横向于纤维纵向的横向方向使所述相对辊子变向运动，从而使纤维扭转。

15.一种在光纤中形成螺旋的方法，包括：

(a)拉制纤维，这样纤维相对参照框架沿熔化区的下游纵向运动，其中在此向下运动过程中纤维是软的并且固化；

(b)纤维与设置在所述熔化区下游的固化纤维的相对侧上的一对相对部件在所述熔化区下游的辊隙处接触配合，所述辊子具有横向于纵向的辊子轴线；

(c)使所述辊子绕辊子轴线运动；以及

(d)在至少部分拉制步骤中，使所述相对辊子相对所述参照框架绕横向于纤维纵向且横向于辊子轴线的摆动轴线摆动，这样所述辊子轴线与垂直于纵向的方向

倾角基本相等但方向相反，从而辊子的所述转动将使纤维扭转。

16.一种在光纤中形成螺旋的方法，包括：

(a)拉制纤维，这样纤维相对参照框架沿熔化区的下游纵向运动，其中在此向下运动过程中纤维是软的并且固化；

5 (b)使固化的纤维与设置在第一纵向位置上的固化纤维第一侧上的第一辊子接触配合，所述第一辊子具有横向于纵向的第一辊子轴线；

(c)使固化纤维与设置在纤维第二侧上的一对第二辊子在所述第一位置上游和下游处的位置上接触配合，这样第一辊子与第二辊子之间的间隙纵向对齐，所述第二辊子具有横向于纵向的第二辊子轴线；

10 (d)使固化纤维保持张紧，这样纤维靠在第一和第二辊子上；

(e)使所述辊子绕所述辊子轴线转动；以及

(f)在至少部分拉制步骤中，使所述第一辊子相对所述参照框架绕横向于纤维纵向且横向于第一辊子轴线的摆动轴线摆动，这样所述第一辊子轴线与垂直于纵向的方向倾斜，从而所述辊子的转动将使纤维扭转。

15 17.如权利要求 15 所述的方法，其特征在于，还包括限制纤维相对第二辊子沿横向于纵向的横向方向运动。

18.如权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述各第二辊子具有形成一槽的圆周表面，并且所述圆周表面限制纤维沿所述横向的运动。

19.如权利要求 16 所述的方法，其特征在于，执行所述摆动步骤以使第一辊子轴线以相对垂直于纵向的方向交替倾斜。

20.光纤拉制装置，包括：

(a)形成一熔化区和远离所述熔化区的固化区的结构；

(b)在相对所述结构的下游纵向的一预定路径上拉制纤维的装置，这样在拉制过程中，纤维基本上在所述熔化区熔化，并且在到达所述固化区之前固化；

25 (c)一对设置在所述固化区中的路径相对侧上的相对部件，所述相对部件形成表面部分；以及

(d)用于使所述相对部件的所述表面部分与所述纤维接触配合、并且在所述纤维拉制装置工作过程中使所述相对部件运动的装置，这样所述相对部件与纤维接触配合的表面部分以一相对所述结构的速度分量沿纵向运动，这样至少一个所述表面部分相对所述结构沿横向于所述纵向的横向方向运动，并且所述表面部分相对另一个部件以速度分量沿所述横向运动，从而使纤维扭转，在所述表面部分的所述横向的所述速度分量相对另一个重复反向，从而重复地使纤维的扭转方向反向。

21.光纤拉制装置，包括：

(a)形成一熔化区和远离所述熔化区的固化区的结构;

(b)在相对所述结构的下游纵向的一预定路径上拉制纤维的装置, 这样在拉制过程中, 纤维基本上在所述熔化区熔化, 并且在到达所述固化区之前固化;

5 (c)一第一辊子设置在所述固化区的第一辊子位置的路径第一侧上, 所述第一辊子相对所述结构绕所述第一辊子轴线转动;

(d)一对第二辊子设置在所述第一辊子位置的上游和下游的第二辊子位置的路径第二侧上, 所述第二辊子其间形成一间隙, 第一辊子与所述间隙纵向对齐, 所述第二辊子相对所述框架可绕具有与另一部件平行、且横向于所述路径纵向的固定方向的第二辊子轴线转动;

10 (e)用于将所述第一辊子支撑在所述结构上的装置, 这样所述第一辊子轴线在拉制所述纤维的所述装置工作过程中至少多次倾向于所述纵向, 所述拉制所述纤维的装置使纤维保持张紧, 这样纤维将支承在所述第一和第二辊子上, 从而所述第一和第二辊子的转动将使纤维扭转。

22.如权利要求 21 所述的装置, 其特征在于, 所述用于支撑所述第一辊子的
15 装置包括用于使所述第一辊子相对所述结构绕一横向于路径纵向、且横向于所述第一辊子轴线的摆动轴线摆动的装置, 这样所述第一辊子轴线在一位置范围内倾斜。

23.如权利要求 22 所述的装置, 其特征在于, 所述摆动装置工作使所述第一
辊子轴线在离开垂直纵向的相对方向上交替倾斜。

20 24.光纤拉制装置, 包括:

(a)形成一熔化区和远离所述熔化区的固化区的结构;

(b)在相对所述结构的下游纵向的一预定路径上拉制纤维的装置, 这样在拉制过程中, 纤维基本上在所述熔化区熔化, 并且在到达所述固化区之前固化;

25 (c)一对相对辊子设置在路径的相对侧上, 并且在所述固化区形成一辊隙, 所述各辊子具有一辊子轴线以及一围绕辊子轴线的圆周表面, 各个所述辊子可绕其辊子轴线转动;

(d)用于将所述辊子支撑在所述结构上的装置, 这样所述辊子轴线在所述拉制装置工作过程中, 至少数次与所述路径纵向成相反的倾角;

30 (e)用于迫使所述辊子的所述圆周面与由所述纤维拉制装置沿所述路径拉制的纤维接触配合, 从而使所述辊子绕所述辊子轴线的转动使得纤维扭转。

25.光纤拉制装置, 包括:

(a)形成一熔化区和远离所述熔化区的固化区的结构;

(b)在相对所述结构的下游纵向的一预定路径上拉制纤维的装置, 这样在拉制过程中, 纤维基本上在所述熔化区熔化, 并且在到达所述固化区之前固化;

(c)一对相对辊子设置在路径的相对侧上，并且在所述固化区形成一辊隙，所述各辊子具有一横向于纵向的辊子轴线以及围绕辊子轴线的圆周表面，各个所述辊子可绕其辊子轴线转动；

5 (d)用于将所述辊子支撑在所述结构上、并且在所述拉制装置的工作过程中至少多次使所述辊子沿横向于纵向的相对横向方向相对另一个运动的装置；

(e)用于迫使所述辊子的所述圆周面与由所述纤维拉制装置沿所述路径拉制的纤维接触配合的装置，从而使所述辊子绕所述辊子轴线的转动使得纤维扭转。

26.如权利要求 25 所述的装置，其特征在于，所述支撑和运动的装置工作以使两个所述辊子同时相对于结构在横向的两相对方向运动。

10 27.如权利要求 25 所述的装置，其特征在于，至少一个所述辊子具有形成其圆周表面的弹性层，其中所述用于强迫接触配合的装置包括所述弹性层。

说明书

用于在光纤中引入受控螺旋的方法和装置

发明背景

5 本发明涉及光纤的制造。

通讯系统中所用的光纤一般包括由包层包围的玻璃纤芯，该包层同样由与纤芯光学性能不同的玻璃制成。光纤一般由一外保护层所覆盖。通过将具有制造纤芯的适当成分玻璃、且该成分的玻璃外包围一层具有制造包层的适当成分玻璃所构成的加热且部分熔融预制件拉制成一根细纤维制成这种光纤。当由预
10 预制件拉出一根软的熔融玻璃时，纤芯玻璃和包层玻璃都伸展。纤芯保持在中央，而包层保持在外部，从而形成纤维成品的组合纤芯和包层结构。当纤维从预制件上拉下来时，冷却且固化，然后加上覆层。这些工艺都是在高速下进行的，因此纤维是在高速率下拉制的。

在一光纤通讯系统的工作情况下，作用于纤维一端的光根据所要传送的信息脉动或逐渐变化。在纤维另一端接收光的脉动或逐渐变化。光通过纤维的速度取决于许多因素，包括制成纤芯和包层的材料的光学性能以及纤芯的直径。一般用于光学数据传送系统的纤维都是所谓的“单模”光纤。在这种光纤中，纤芯直径小得足以使所有光必须以所谓的“基模”或“HE₁₁”传送模式穿过纤芯。虽然对光纤的传送模式的充分讨论是超出本发明范围的，但是基模或
20 HE₁₁ 模式可认为是沿着纤芯轴线的直线光传播，而与高阶模式中光以锯齿形传播的情况相反。在一理论上理想的单模纤维中，因为所有光都是以相同模式通过纤维的，所以给定波长的光都将以相同速度穿过相同长度的纤维。然而，沿着纤维穿过的光一般包括具有不同偏振的部分，即，构成光的光磁波方向不同。如果纤芯不是理想的圆柱形而是不很圆的话，则有长径和短径，那么一个
25 偏振的光将有与纤芯长径方向一致的电波，而另一偏振的光的电波将与纤芯的短径方向一致。在此情况下，纤芯的有效直径对于一个偏振光和另一偏振光将有所不同。具有不同偏振的光部分将以不同速度移动。换言之，纤维在与其长度垂直的一个方向上具有一“慢”轴线，而在与其长度垂直的另一方向上具有一“快”轴线。这种现象在光纤通讯技术中称为偏振模色散或“PMD”。除了
30 纤芯直径不同外，纤维中其它的缺陷也会引起 PMD。PMD 引起沿着纤维传送的光脉冲或波失真，从而使信号质量降低，并且限制了可沿纤维通过信息的速率。

通过提供带有“螺旋或旋转(spin)”的纤维就可抑制 PMD，即纤维的慢轴线和快轴线沿着纤维长度方向重复交替变化。因此，在纤维长度上的一点处，慢轴线指向与纤维长度垂直的第一方向，快轴线指向与纤维长度垂直的第二方向并与第一方向垂直。在纤维长度上的另一点处，快轴线指向第一方向，慢轴线指向第二方向。在带有旋转的纤维中，快轴线跟踪一大致螺旋的路径。螺旋的值可以表达为这种螺旋在单位长度上的圈数，即纤维单位长度上快轴线和慢轴线方向交替的次数。旋转的方向对应于快轴线所跟踪的螺旋方向，或是右旋或是左旋。在带有适当旋转的纤维中，由快轴线和慢轴线产生的影响基本上消除了，并且所有光的移动速度相同。为了提供最佳的 PMD 抑制效果，一般需要改变沿纤维长度的螺旋的量和方向。

在上述的生产工艺中，已采用多种措施对光纤施加旋转。例如，Rashleigh 在 1980 年 12 月的海军技术发明会报 (Navy Technical Disclosure Bulletin) 第 5 卷 12 号 (Navy Tech. Cat. No. 4906) 中所揭示的，可在从预制件拉制纤维的同时使预制件绕其轴线转动而制备一扭绞纤维。在国际专利公布号 WO83/00232 中揭示了一种一般称为“预制件和拉制成的纤维之间的连续相对转动”的类似措施。如所揭示的那样，在美国专利 4,509,968 号中，与预制件转动有关的工艺在实践中存在显著的缺陷。预制件是一种必须保持在高温下的笨重而柔软的物品，所以美国专利 4509968 号旨在连续地使保持辊隙的框架旋转同时，通过将纤维送过纤维拉制过程的冷却或下游端的一组辊子间隙而在纤维中产生一螺旋或“十字”结构。在此工艺中采用一结构复杂的框架和纤维收线盘以将来自旋转辊隙的纤维传送到收线盘上。

小 Hart 等人的美国专利 5,418,881 和 5,298,047 号揭示了另一种用于制造具有顺时针和逆时针方向变化的旋转的纤维的工艺。在此工艺中，纤维的冷端在辊子绕垂直纤维的纵向或上游至下游方向的轴线转动的同时绕在辊子上通过。辊子周期地运动，这样纤维将沿辊子表面滚动，并且平行辊子转动轴线。纤维周期地沿着辊子表面滑动或跳动。尽管在本技术领域已经作了这些和其它努力，但仍需对在光纤中产生受控旋转的工艺作进一步改进。具体地，需要可提供不均匀的螺旋的工艺，特别是以一可重复的可控方式使纤维的旋转在相对方向上交替变化。并提供在纤维上可靠而可重复地产生受控螺旋的装置。具体地，需要多种方法和装置，它们可在高速度拉制纤维的同时，以可重复的方式在纤维上产生明显的螺旋，并且可与传统的纤维拉制设备和工艺组合使用。

本发明旨在满足上述要求。

根据本发明的一个方面是提供一种在光纤中形成螺旋的方法。根据本发明的方法较佳地包括拉制纤维的步骤，这样的纤维相对参照框架沿熔化区的下游纵向运动，其中在此向下运动过程中纤维是软的并且固化，该方法还包括纤维
5 与设置在所述熔化区下游的固化纤维的相对侧上的相对部件的表面部分接触配合，以及移动所述相对部件的步骤，这样，与纤维接触配合的所述相对部件的表面部分以相对下游纵向中参照框架的速度分量运动。这种运动受到控制，这样在至少部分拉制步骤中，至少一所述表面部分相对所述参照框架沿横向于纤维运动纵向的横向上运动，这样与纤维在另一侧接触配合的表面部分相对另
10 一个沿横向以相对的速度分量运动，从而使纤维旋转。最佳地，对移动步骤加以控制，以使彼此相对另一个的表面部分的横向速度分量重复反向，从而在交替的相反方向上使纤维扭转。

较佳地，在至少部分拉制步骤中，执行使所述相对部件运动的步骤使第一个相对部件上的表面部分沿倾向纤维纵向的第一表面运动方向运动。较佳地，
15 强迫纤维与相对部件的表面接触配合。

根据本发明的一个方面，使所述第一部件运动的步骤包括使所述第一部件绕横向于与所述纵向的第一部件轴线运动，这样与纤维接触配合的第一部件的表面部分垂直于第一部件轴线运动。例如，第一部件可以是一具有一与第一部件轴线同心的圆周表面的辊子，而使第一部件运动的步骤可以包括使所述辊子
20 绕所述第一部件轴线转动的步骤。第一部件也可以是一皮带，而使第一部件运动的步骤可以包括使皮带绕一滑轮运动，同时滑轮绕第一部件轴线转动的步骤。在另一种情况下，使第一部件轴线运动的步骤可包括使第一部件、第一部件轴线绕横向于纤维纵向并横向于前述横向的一摆动轴线摆动。摆动轴线一般垂直于第一部件轴线。第一部件表面部分可以是辊子轮圆周表面上的一部分或
25 皮带表面的一部分。当第一部件轴线绕摆动轴线摆动时，与纤维接触配合的此表面部分的运动方向(“第一表面运动方向”)将扫过相对于纤维纵向的一角度范围。较佳地，此范围在相等但反向的第一和第二极限角度之间延伸。

相对部件可以是类似的皮带或辊子，并且在纵向的相同点处支承在纤维相对侧上，这样纤维在两个相对部件之间的辊隙中受压。第二部件可绕第二部件
30 轴线运动，并且第二部件可以基本上相同的方式绕与第一部件有关的摆动轴线平行或一致的第二部件摆动轴线摆动。因此，由与纤维接触配合的第二部件部分扫过的第二表面运动方向也扫过相对纵向的一个角度范围。较佳地，第二表面运动方向和纵向之间的角度与第一表面运动方向和纵向之间的角度始终相等，只是方向相反。

根据本发明的另一个实施例，第二部件可包括一对元件，例如一对在纵向互相隔开的辊子，其间形成一间隙。第一和第二部件相互接触配合，这样第一部件与间隙纵向对齐地接触配合，这样第一部件就伸入间隙。纤维由于设置在第一和第二部件下游的张紧支架而保持受到张力的作用，并且纤维的张力使纤维靠着第一和第二部件。根据本发明此方面的方法较佳地包括限制纤维在第二部件元件或被分离辊子处沿横向运动的步骤。较佳地，辊子包括开口或开槽的圆周表面，并且纤维接触配合在此表面中。具有分离的元件的第二部件较佳的是在固定或参照设备框架中横向不运动。因此，从第一和第二部件的上游和下游伸出的那部分纤维在加工过程中横向都不运动。在此结构中，与纤维接触的第一部件的表面部分在横向相对固定参照框架向后和向前运动。实际上，纤维绕其轴线在第二部件的开槽表面内滚动。

根据本发明又一个实施例，相对部件可包括一对辊子，其轴线横向于纤维纵向；或者绕滑轮延伸的皮带，其轴线横向于纵向。使相对部件运动的步骤可包括使各个部件绕其轴线运动，同时使部件相对固定参照框架变向，较佳地沿着相对方向。

当纤维绕其轴线在相对部件之间旋转时，螺旋就沿着纤维传递到上游，并且纤维在熔化区内旋转，从而在纤维各部分产生一永久的螺旋。在纤维各部分穿过熔化区以及冷却的过程中，纤维该部分即获得与旋转运动方向对应的螺旋。纤维可采用传统的收线装置、如设置在相对部件下游的一收线盘来收集。因为纤维的螺旋运动是重复反向的，所以纤维在收线盘上时基本上不受到扭转应力的作用。因为纤维以受控的滚动在装置的部件上运动，所以加工过程是可重复和可预测的。可提供较佳的光学性所需的任何必需量的螺旋以及沿纤维长度的螺旋角度和方向的所需的任何变化图案。

本发明的再一个方面提供了纤维拉制装置。根据本发明此方面的装置较佳地包括形成一熔化区和远离熔化区的固化区的结构，以及在相对结构下游纵向的一预定路径拉制纤维的装置，这样纤维基本上在熔化区中熔化，并且在拉制过程中到达固化区之前固化。该装置还包括一对如前所述的设置在固化区中的相对部件，以及用于迫使相对部件与纤维接触配合并使相对部件在纤维拉制装置工作过程中运动的装置，这样相对部件的表面部分可如上所述相对另一个运动。

通过以下结合附图对较佳实施例详细描述，可对本发明的其它目的、特点和优点有进一步了解。

附图的简述

- 图 1 是根据本发明一个实施例的装置的局部示意立体图。
图 2 是沿图 1 中线 2-2 的局部示意侧视图。
图 3 是沿图 2 中线 3-3 的局部剖面图。
图 4 是根据本发明的另一个实施例的装置的局部示意立体图。
5 图 5 是沿图 4 中线 5-5 的局部剖面图。
图 6 是根据本发明的又一个实施例的装置的示意侧视图, 为使图示清楚省略了装置部分结构。
图 7 是根据本发明的再一个实施例的局部示意立体图。
图 8 是根据本发明另一个实施例的局部示意立体图。
10 图 9 是根据本发明的再一个实施例的局部示意立体图。

实施例的详述

根据本发明的一个实施例的装置具有一般用于装纳用于光纤拉制工序的
15 预制件 22 的熔炉 20。熔炉 20 安装在一框架 24 上, 该框架构成参照拉制系统的固定架。例如框架 24 可以是建筑物的框架或台架, 在其中可进行纤维拉制操作。虽然图中只示出了小部分框架, 但应当认识到框架 24 的所有部分都相对框架的所有其它部分固定的。具有一对相对拉制辊子 28 的一取出或拉出支
20 架 26 设置在离开炉熔的下游或纤维流动方向上。支架 26 包括传统的元件(未示), 如使辊子 28 绕其轴线转动以便通过辊子对夹在辊子之间的纤维进行拉制的机电驱动系统。还设有一收线轮 30。收线轮也由传统的设备驱动(未示), 即绕相对框架 24 固定的一条轴线转动而使来自支架 26 的纤维绕在轮上。熔炉 20 设置成至少使一部分预制件 22 保持在柔软且基本上熔融的状态。支架 26 设置成从预制件的熔融部分拉出一纤维 32, 这样纤维穿过一基本上预定的路径,
25 该路径在熔炉 20 处为上游端, 在收线轮 30 处为下游端。因为路径与纤维 32 重合, 图中的标号 32 既表示路径也表示纤维。路径具有沿着纤维长度方向的下游纵向 L。参照路径上游至下游范围上的一给定点的纵向应当理解为指沿着路径在该点的方向。因此, 在路径不直之处, 路径的纵向就应相对于路径长度方向上不同点处的框架 24 作不同取向。

30 在邻近路径上游端的熔化区 34 中, 纤维基本上是熔融的。然而, 当纤维沿路径向下游移动时被冷却且固化, 所以当纤维到达离开熔炉 20 的较下游点 36 处时, 纤维已经基本上冷却到固态。从点 36 伸向路径下游端的区域在本文中称为路径的“固态区域”。冷却装置 38 可设置在熔化区和固化区之间。一般地, 冷却装置包括了框架 24 的大致长度, 这样当纤维穿过框架的此长度和

路径的相应长度时，纤维露在空气中而冷却。较佳地，冷却装置可提供非接触式冷却，这样当其冷却时就不会有固态物质碰到纤维表面。

涂覆装置 40 也安装在固化区 36 中的框架 24 上。涂覆装置用于在纤维外侧施覆一聚合涂层。较佳地，涂覆装置也是一非接触式装置。即，纤维穿过涂覆装置 40，而不会接触或粘上任何其它的固态物质。例如在美国专利 4,792,347 中揭示了合适的非接触式涂覆装置。装置的前述部件可以是光纤拉制技术领域 5 中普遍采用的传统设计。该装置还可包括邻近路径 32 下游端的其它导辊子(未示)，用于使纤维换向且因此使通道从一直线变向、以及进一步将纤维限制在路径中。还可包括其它的传统部件、如质量检测设备和类似装置。

10 该装置还包括一设置在路径固化区中的给旋组件 42。给旋组件包括一滑动地安装在框架 24 上的可调节架 46 以在横向于路径 32 纵向的横向路径方向 X 上运动。一微米调节装置 48 用以使调节架在横向路径方向运动，并且一旦调节架已经调节到相对框架 24 的所需位置，就将其锁定就位。一叉架 50 通过一轴 52 和轴承 54 安装在调节架 46 上，这样叉架 50 可相对调节架 46 枢转，因此相对框架 24 绕一沿横向路径方向 X 延伸并与路径 32 在交点 58 处相交的摆动轴线 56 枢转。 15

给旋组件 42 还包括安装到叉架 50 上的圆柱形第一辊子 60，以绕第一单元轴线 62 转动。辊子 60 具有绕第一部件轴线 62 并与之同轴的圆周表面 64。电动机 68 的框架安装于调节架 46 上。一曲轴 66 支撑在电动机 68 的轴上，这样电动机可使曲轴 66 绕平行摆动轴线 56 的轴线 70 转动。一连杆 72 一端枢接到远离其轴线 70 的曲轴 66 上，另一端枢接到远离摆动轴线 56 的叉架 50 上。因此，曲轴 66 绕曲轴轴线 70 的转动将使叉架 50 绕摆动轴线 56 在第一极限位置 20 和第二极限位置之间摆动，其中第一极限位置时辊子轴线或第一部件轴线 62 倾斜到图 1 中以点划线 62' 示出的位置上，第二极限位置时辊子轴线或第一部件轴线 62 以相反方向倾斜到图 1 中以点划线 62'' 示出的位置上。最好见图 2，极限位置 62' 和 62'' 设置为离开标准位置的极限倾角 E1 和 E2 相等，只是方向相反，其中辊子轴线或第一部件轴线垂直于路径 32 的纵向。然而，在辊子的所有位置上、包括这些极限位置，辊子轴线 62 总是保持横向于路径的纵向。较佳地，各极限角度 E 离开标准位置大约 2 至 10 度。如下文中进一步讨论的， 25 所需的角度的限决于纤维上所要产生的螺旋量。角度 E 可通过调节曲轴 66 的尺寸，尤其是连杆 72 枢接点和轴线 70 之间的间隔而调节。电动机 68 的转动速度决定了叉架 50 和第一部件 60 将在两个极限位置之间摆动的速度。电动机 68 可以是一可调速装置，如由传统形式的数字控制系统驱动的步进电机、由一可调电压源驱动的 DC 电动机、由可调气源驱动的空气电动机或其它传统形式的 30

可调速电动机。另外，电动机 68 可以是恒速装置。

给旋组件 42 还包括一具有上游辊子 76 和下游辊子 78 的第二部件。辊子 76 安装到框架 24 上以绕垂直于纵向路径 32 并处于第一部件 60 上游的轴线 80 转动，而辊子 78 安装到第一部件 60 下游的框架 24 上以绕平行于轴线 80 且也垂直于路径 32 纵向的轴线 82 转动。上游辊子 76 具有呈绕轴线 80 回旋的表面形式的圆周表面。圆周表面包括一与路径 32 对齐的大致 V 形槽 84，这样穿过路径的纤维就容纳在槽中。下游辊子 78 具有一类似的也与纤维和路径对齐的槽 86。

最好见图 1，上游辊子和下游辊子 76 和 78 都在路径的纵向隔开，这样在其间形成一间隙 90。第一部件或辊子 60 容纳在此间隙中。即第一辊子的圆周表面 64 沿着横向路径方向 X 略伸入间隙中。纤维 32 及因此的纤维路径在各上游和下游辊子处沿着横向路径方向弯过一横向路径倾角 A_x ，并且同样地沿横向路径方向绕第一辊子 60 弯曲。横向路径倾角 A_x 较佳地在约 1 至 30 度范围内，并且最好在约 5 至 15 度范围内。横向路径倾角随着调节架 46 的设置变化。辊子的圆周表面较佳地由硬质耐磨材料、如金属或陶瓷制成。纤维和路径都与第一辊子在摆动轴线 56 和路径 32 的交点 58 处相切。当第一辊子 60 处于其标准位置时，第一辊子轴线 62 平行于上游辊子和下游辊子的轴线 80 和 82，并且所有这些轴线都沿垂直于纵向 L 并垂直于横向路径方向 X 的横向 T 延伸。

在根据本发明一实施例的一种工艺中，张紧支架 26 启动以沿着路径 32 拉纤维。纤维以传统的方式，由预制件 22 制得并且在熔化区 34 变细长。纤维的各部分穿过路径的下游，在冷却区 38 冷却并因此在其到达点 36 的这段时间内固化。纤维各区域在其穿过涂覆装置 40 时其外表面被覆上聚合涂层。张紧支架 26 使整根纤维都保持拉紧。因为路径在辊子 76、60 和 78 处的沿横向路径方向弯曲，所以纤维中的张力在横向路径方向具有一将纤维保持在辊子上的分量。辊子在运动的纤维的作用下都绕其自身轴线转动。同时，第一辊子 60 和第一辊子部件轴线或第一部件轴线 62 都绕摆动轴线 56 向后和向前摆动。如图 2 和 3 所示的，在任何一种情况下，与交点 58 相邻的第一辊子表面 62 的一部分 94 在纤维和第一辊子相切点处与纤维 32 的一侧接触接触配合。第二部件的上游辊子和下游辊子 76 和 78 的表面部分 96 和 98 都与纤维的相对侧接触。因为辊子 76 和 78 绕固定于框架 24 的轴线 80 和 82 转动，第二部件或辊子 76 和 78 的表面部分 96 和 98 总是在一相对框架 24 的固定方向上运动。因此，表面部分 76 和 78 总是在路径纵向 L 的下游运动。

第一部件上的表面部分 94 的瞬时运动方向随着辊子 60 的倾角变化。当辊子 60 处于其标准位置时，第一辊子轴线 62 垂直于纵向 L，部分 94 的运动方

向也平行于纵向 L 。然而，当辊子轴线 62 处于第一极限位置 62' 时，部分 94 的瞬时运动方向如 D' 所示倾斜于纵向。因此相对参照框架 24 的表面部分 94 的瞬时速度在垂直于径纵向 L 及垂直于横向路径方向的横向 T 上具有一分量 Ct' 。再者，构成第二部件的辊子 76 和 78 的表面部分在横向上没有运动分量。

5 因此，最好见图 3，表面部分 94 具有相对表面部分 96 并也相对表面部分 98 的横向运动分量 Ct' （图 2）。因此纤维将绕其轴线滚动。这种滚动可通过纤维向上传递到熔化区 34 并且在化区中正在生成的纤维中产生旋转。纤维在辊子 60 表面 62 上作依次滚动时即发生螺旋运动。纤维较佳地不在辊子表面滑动或跳动。辊子表面和纤维表面之间由于纤维中的张力所提供的强制接触接触配合
10 有助于保持这种滚动。

当辊子从其标准位置向后倾斜时，在图 2 中实线所示的轴线 62 所在位置
上，分量 Ct' 逐渐减少。当辊子向相反的极限位置摆动时，表面部分 94 相对
框架和相对横向 T 的表面部分 96 和 98 的运动分量反向。因此，当辊子倾斜到
相反的极限位置 62** 时，表面部分 94 在相反横向 Ct'' 上具有一运动分量。因
15 此，表面 94 相对表面部分 96 和 98 在横向 T 上的运动分量逐渐地从一个横向
上的最大量变化到相反横向上的最大量，这样纤维绕其轴线的转动方向重复反
向。因此，产生在纤维上不同部分上的螺旋逐渐地从一个方向的最大螺旋变化
到相反方向上的最大螺旋，并再变化回去。这种变化可以纤维每单位长度上绕
其轴线的纤维转动单元来表示。由这种方法所产生的每单位长度螺旋的变化是
20 近似正弦的。纤维长度上螺旋正弦变化的周期直接与穿过给旋组件 42 的纤维
直线速度与第一辊子 60 绕摆动轴线 56 的摆动频率的比值有关。最大螺旋的量
及因此的正弦变化量和螺旋值直接与辊子的最大倾角有关。

尽管纤维与辊子 76 接触接触配合，纤维的螺旋运动仍向路径上游端传
递。当纤维可能出现嵌在 V 形槽 84 而难以转动时这一作用是惊人的。虽然本
25 发明没有受到任何操作理论的限制，但可以相信，纤维的下游运动可便于纤维
相对辊子 76 的转动，而不管纤维是接触接触配合在辊子表面的 V 形槽 84 中。
为便于螺旋运动传递到路径上游端，路径上游从给旋组件 42 向熔化区 34 的部
分应当没有接触接触配合纤维表面的部件。即，这部分路径应当是没有辊子
的，并且同样没有与纤维表面的接触接触配合。较佳地，熔化区 34 和给旋组
30 件 42 之间的路径基本上是直的。

纤维转动也是向下游传递、经过下游辊子 78 进入在下游辊子和支架 26 及
收线轮 30 之间延伸的纤维部分。由于支架和收线轮并不绕纤维轴线转动，所
以纤维的螺旋运动将使在装置此区域中的纤维产生一弹性扭转。然而，因为螺
旋运动是周期性反向的，纤维进入支架和收线轮时扭转基本为零。下游辊子和

收线轮之间的路径长度应当比纤维长度方向上的螺旋变化周期长，这样纤维下游部分的弹性扭转可在该部分纤维绕到收线轮上之前完全 2 松开。

根据本发明又一个实施例的装置包括与图 1 中所讨论装置相应部件类似的一熔炉 120、框架 124、冷却区或装置 138 和涂覆装置 140。此装置还包括
5 与前述类似的收线轮 130，以及用于驱动收线轮的相关驱动部件(未示)。同样在此装置中，纤维穿过预定的路径 132。给旋组件 142 包括一对各自安装到框架 124 上以在垂直于纤维路径 132 纵向 L 的横向 T 上滑动的安装座 141、143。第一部件架 145 滑动地安装到安装座 141 上以相对安装座 141 在垂直纵和横向的横向路径方向 X 上运动。一类似的架 147 滑动地安装在安装座 143 上以沿横
10 向路径方向运动。第一部件或辊子 160 具有第一部件轴线 162 和围绕第一部件轴线的圆柱形圆周表面 164。辊子 160 转动地安装在第一部件架 145 上，这样第一部件轴线 162 基本沿横向延伸。第一部件或辊子 160 具有一柔软、弹性的涂层，在如金属的刚性材料圆柱体上的厚度为 0.1 毫米至 10 毫米时肖氏 A 硬度测量约为 30 至 50。第二部件或第二辊子 176 具有第二部件轴线 180 以及围
15 绕轴线 180 的类似柔软、弹性的圆柱形圆周表面 184。该第二元件是可旋转地安装在第二元件支座 147 上，使得轴线 180 也沿大致平行于第一元件的轴线 162 的横向延伸，驱动电机 185 连接于第二元件或辊子 176，并且能让第二元件绕轴线 180 以大致恒定的转速旋转。

辊子 162 和 176 是布置成：在沿路径 132 之纵向延伸方向的同一点上处于
20 该路径的相对两侧，这样，该两辊子之间就限定了一个辊隙 187。设置了一微米调节和锁定装置 148 来控制第二支座 147 的位置，以便在横向路径 X 方向上调整第二辊子 176。第一元件支座 145 和第一辊子 160 在横向路径的方向上被一弹簧 189 推向第二辊子。一可调整的止动件 181 限制了第一元件支座 145 在横向路径方向上的运动。该止动件能确保辊子 160 和 176 的间距总是至少等于
25 一预定的最小值，因而能确保辊子不把纤维压扁。如果纤维的直径略大于该预定的最小间距，那么支座就保持与止动件接触配合的状态。辊子的弹性外周面 164 和 184 将被轻微地压缩，纤维将被迫与该两外周面相接触。如果纤维的直径大大超过预定的最小值，第一辊子 160 和第一元件支座 145 将反抗弹簧 189 的偏压在横向路径的方向上离开第二辊子 176。在这两种情况下，沿两辊子之
30 间的路径 132 延伸的一纤维将在辊隙 187 处被迫与辊子相接触。

安装在框架 124 上的一个往复驱动装置 191 连结于第一安装架 141。该往复驱动装置适于使第一安装架沿横向 T 相对框架 124 移动。该往复驱动装置可包括一如上结合图 1 所述的曲轴机构以及一驱动电机，或者可包括任何传统的直线驱动器(例如一由螺杆或齿条与小齿轮组成的驱动器)、具有传统的压力和

控制回路的液压或气压缸、或其它任何传统的驱动器。框架 124 上安装了一枢
连杆 193，它围绕一平行于所述路径之纵向的轴线 197 枢转。枢连杆 193 通过
一第一连杆 195 连接于第一安装架 141。枢连杆 193 在轴线 197 另一侧的相对
端通过一第二连杆 199 连接于第二安装架 143。枢连杆 193 及连杆 195 和 199
5 是借助传统的枢转销关节相互连接，并连接于安装架 141 和 143。由于设置了
该连杆机构，当第一元件支座 141 沿横向 T 单方向地移动时，第二元件支座
143 可以在相反的横向上等速地移动。

在利用该设备的生产过程中，纤维 132 在辊子 160 和 176 之间的辊隙 187
处啮合。起动电动机 185 皮带动辊子 176 旋转，就可以把纤维往纵向的下游方
10 向拉。弹簧 189 的偏压可迫使第一元件支座 145 朝相对的支座 147 移动，因而
迫使第一元件或辊子 160 与纤维相接触，并迫使该纤维与相对的第二元件或辊
子 176 接触配合。直线驱动机构 191 可使第一安装架 141、第一元件支座 145、
进而是第一元件或辊子 160 以一种可来回往复运动的方式，首先在一横向上，
而后在一相反的横向上移动。在图示的情况下，第一安装架 141 和辊子 160 是
15 以横向速度 C_t 移动，而第二安装架 143 和元件 176 是以大小相等但方向相反
的速度 C_t' 移动。在辊隙处与纤维瞬间接触的辊子的表面区域 194 和 196 也同
样以大小相等但方向相反的横向速度分量移动。该两表面区域还因为管子绕其
各自之辊子轴线的转动而向下游移动。因此，与纤维接触的两辊子的表面区域
是在斜向纤维路径纵向的方向上移动，但是具有相反的横向速度分量。结合图
20 5 可以清楚地了解，表面区域 194 和 196 的相反的横向速度分量使得纤维 134
绕其轴线旋转。当纤维借助辊子 176 的转动而被拉过辊隙 187 时，该纤维绕其
轴线旋转，这种旋转重新被传回上游的熔化区 134。驱动器 191 使得安装架 141
逐渐地反向，因而使得表面区域 194 和 196 的横向运动分量彼此相反，并使纤
维螺旋的方向反向。在图 4 和图 5 所示的设备中，两辊子和给旋组件 142 的电
25 动机充当了拉紧支架，并将纤维拉过所述装置。因此，无需一单独的拉紧支架。

根据本发明另一实施例的装置包括一熔炉 220、框架 224、冷却和涂覆区
域 238 和 240、支架 226 和收线轮 230，它们都类似于以上结合图 1 所描述的
各构件。该实施例的装置中还包括一给旋组件 242，该组件包含一安装在一叉
架 250 上的第一元件或辊子 260。第一辊子 260 的轴线 262 大致沿横向于纤维
30 路径 232 之纵向 L 的方向延伸。叉架 250 通过图 6 中部分示出的一轴 252 可枢
转地安装在框架 224 上。叉架 250 可绕一摆动轴线 256 相对所述框架枢转，而
所述摆动轴线 256 是在横向路径的方向上沿垂直于图 6 纸面的方向延伸。一第
二圆柱形辊子 276 可转动地安装在一叉架 281 上，该辊子具有一第二辊子通路
280。叉架 281 还能绕摆动轴线 256 相对框架 224 枢转。辊子 260 和 276 是布

置成可在摆动轴线 256 处形成一辊隙，从而使纤维啮合在该辊隙内。如上文结合图 4 和图 5 所述的那样，该两辊子可以在横向路径的方向上相互偏压，从而使它们的表面与纤维可靠地接触配合。

5 叉架 281 和 250 通过由枢销连接的连杆 283 和 285 而连接于一共同的联杆 287。共联杆 287 由驱动装置 291 以可往复运动的方式驱动。该连杆机构是布置成当共联杆 287 移动时，叉架 281 和 250 可绕摆动轴线 256 作相反的枢转运动。在图 6 所示的位置中，每一辊子均处于其摆动的极限位置。在另一极限位置上，该两辊子倾斜成与图 6 所示相反的方向。每一辊子的摆动类似于上文结合图 1 所讨论的辊子 60 的摆动。

10 辊子 260 上的与纤维接触配合的表面区域 294 的移动方向总是垂直于第一辊子的轴线 262。在所示的位置上，第一辊子 260 的表面区域 294 的移动 D 的方向是斜向路径的纵向，并具有一指向图 6 左边的移动分量 C_t 。第二辊子 276 上的与纤维接触的表面区域是以速度 D_2 移动，其移动方向垂直于轴线 280，并具有一与 C_t 相反的横向分量 C_t' 。与图 4 和图 5 中的配置情况一样，方向相反
15 相反的横向移动分量可导致纤维绕其轴线扭转。当叉架 250 和 281 绕摆动轴线 256 枢转时，两表面区域的横向移动方向相反，因而旋转也反向。由于表面区域相对框架 224 的横向移动分量大小相等，方向相反，所示表面区域的横向移动不会使纤维沿横向偏移。

在这种配置中，由辊子给予的旋转运动可导致正穿过熔融区 234 的纤维段
20 发生一永久旋转。在此，因为旋转的方向反复地倒转，所以该旋转运动不会对给旋组件 242 下游的纤维施加一永久弹性扭转。由图 6 装置所给予的旋转的纵向频率可以通过下列的系统参数等式计算出来，该等式是：

$$\Omega = \frac{\sin\theta}{a}$$

其中：

25 Ω 是用快轴线角度旋转单位来表达的、沿纤维长度方向的单位长度上的旋转速率；

θ 是两辊子 262 和 280 之间的夹角，该夹角垂直于纵向；以及
 a 是纤维的半径。

30 图 7 中示出了根据本发明又一实施例的装置。在该实施例的配置中，第一元件包括一安装在一叉架(未示)上的辊子 360，该辊子可绕辊子轴 362 转动，并可绕在横向路径方向 X 上延伸的摆动轴线 356 摆动。第二元件是安装在一对圆柱形皮带轮 377, 378 上的皮带 376，所述皮带轮依次安装在框架上，以便围绕相对所述框架固定的轴线 380, 382 转动。辊子和皮带在横向路径 X 上受到相

互的偏压,并在两者间限定了一间隙 387,这样就使沿纤维路径通过的纤维 332 在该间隙处啮合于辊子和皮带的表面之间。在这种配置中,与纤维 332 接触的辊子或第一元件 360 的表面区域 394 是在垂直于轴线 362 的方向 D1 上移动。因此,当轴线 362 绕摆动轴线 356 摆动时,表面区域 394 的横向运动分量降为零,随后以如上所述的方式使取向颠倒。皮带 376 上的表面区域的移动方向总是和纵向平行。在与上文讨论的相同的方式下,在两相对的横向上与纤维接触的两表面区域彼此相对的运动使纤维绕其轴线旋转。在图 7 的配置中,辊子 360 的运动趋向于横向地扫过纤维。纤维的这种横向运动的容许程度是,当辊子轴线沿相反的方向倾斜时使纤维反向旋转的那种程度。然而,为了防止这种横向运动沿纤维的上游和下游传递,可在辊子间隙的上、下游设置一对皮带有槽的约束滚轮 330。对该两滚轮加以安装以便绕相对所述框架固定的轮轴转动。

在根据本发明又一实施例的装置中,第一元件 460 和第二元件 476 都是皮带。每一皮带都安装在一对皮带轮上。该两皮带设置在纤维路径 432 的两侧,因而皮带有两段相互面对,并在这两段之间限定了一间隙。与两皮带相连的皮带轮是安装在框架(未示)上,以便围绕一沿垂直于图 8 纸面方向的延伸的摆动轴线 456 摆动。因此,在所示的位置上,皮带的相互面对的两段是以速度 D1 和 D2 移动,这两个速度斜向于纤维路径的纵向。每一皮带均在垂直于各自皮带轮之轴线的方向上移动。例如,皮带 460 是在垂直于与之相连的一皮带轮的轴线 462 的方向上移动,而皮带 476 是在垂直于与之相连的一皮带轮轴线 480 的方向上移动。随着皮带和皮带轮的摆动,皮带轮轴的取向,进而是互相面对

15 的皮带段的取向可绕摆动轴线摆动。在此,皮带或元件 460 和 476 的相互面对的表面部分是沿横向相对于框架移动,因而可以沿横向相对运动,从而使纤维能绕其轴线旋转。还有,当元件和轮轴线绕轴线 456 倾斜或摆动时,两元件的横向运动的方向彼此相反,因而施加于纤维的旋转方向也相反。

25 应该理解的是,在不偏离由所附权利要求所限定的本发明的范围的情况下,还可以实现上述特征的多种变型和组合。仅举例说明,图 1 所示的曲轴机构可以用能使摆动件 50 进行可控摆动的其它任何装置来代替。例如,可采用电气的、液压的、气压的驱动器来施加摆动运动。类似地,图 4 的配置中所采用的特别的直线驱动装置 191 也可以用其它驱动装置来代替。图 4 中采用的、用以提供大小相等但方向相反的速度的连杆机构也可以省略,在每一安装架 141、143 上可以分别设置独立的直线驱动装置。这些直线驱动装置可以受到控制而提供大小相等但方向相反的速度。或者,各辊子可以进行非等速的转换。在非等速转换的移动过程中,纤维趋向于在横向上沿辊子的表面漂移。同样地,可以分别采用独立的驱动装置来驱动图 6 中的摆动件 250、281。在以上讨

论的各种配置中，各驱动装置是逐渐地动作，因而可以使与纤维接触的表面区域的相对横向移动逐渐反向，从而使给予纤维的旋转在大致一个周期内，最好是以正弦方式逐渐的反向。然而，对表面区域的横向速度的变化也可以采用其它的变化曲线。例如，通过使辊子 60 或图 6 所示的两个辊子保持一恒定的倾斜角，或者使图 4 所示的每一辊子 160, 176 在一延长的周期内均保持一恒定的转换速度，就可以令相对的横向速度达到一第一值，并保持为该值。于是，能在这样的—个周期内对纤维施加—大致恒定的旋转。随后，相对的横向速度换向，对纤维施加—反向旋转。相反的是，纤维的旋转可以藉类似脉动的方式快速地进行。大体上，借助本发明的方法和装置，可以在单位长度上给予任何一种旋转量，并且可在纤维的整个长度方向上给予任何一种实现所需的光学特性所需要的旋转的幅度和方向的变化曲线。希望的是，将该装置设计成能使必需进行移动以改变旋转速率的各构件的移动所受到的内部阻力最小。例如，为了实现旋转速率的一个变化，如图 4 实施例所示的正在进行转换的辊子和与之相连的支座必需加速。这些构件应该具有最低可能的质量。在待审的、共同转让的美国临时专利 60/010376 (申请日为 1996 年 1 月 22 日，题为“用于 PMD 减弱的调制纤维旋转的频率和幅度”，发明人为 D. Henderson、Ming-Jun Li、D. Nolan 以及 G. Washburn)(以下简称为‘376 申请)中揭示了单位长度的旋转中特别有利的变化曲线，该专利的内容援引在本文中以作参考。’376 号临时申请的副本作为本申请的附件 A。如前述‘376 号专利中所揭示的那样，所述旋转是按照—周期函数(例如—正弦函数)在两相对方向的极限值之间变化，而该周期函数可以沿纤维的长度方向来进行调制(变化)。例如，可以沿纤维的长度方向调节该周期函数的幅度或频率，或者是对两者都加以调节。此外，如待审的、共同转让的美国临时专利 60/012290 (申请日为 1996 年 2 月 26 日，题为“用于在光纤内提供可控旋转的方法和装置”，发明人为 Robert M. Hawk)(以下简称为‘290 申请)中所揭示的那样，给旋装置可以参照实际的拉制速度和/或实际的纤维直径来加以控制。该专利的内容也援引在此以作参考。’290 申请的副本作为本申请的附件 B。如该专利中所述，对实际拉制速度和实际纤维直径加以测量，并根据测得的实际拉制速度和实际纤维直径，将给旋装置内的例如—辊子之类的与纤维接触配合元件的角度位置设定在能提供所需的瞬间旋转速率的角度上。

根据本发明的又一变化型式，用来将辊子向另一辊子推压的弹簧 189(图 4)，可以用任何合适的偏压装置来代替，例如气动的、电动的或重力操纵的装置。限定了一间隙的各辊子或皮带具有一些弹性，这些辊子或皮带可安装成相互之间隔开—固定距离，以便迫使纤维与各纤维形成元件的表面接触。还有，

在采用了一摆动辊子或皮带作为一个或两个间隙形成元件的实施例中，可以用与辊子 176(图 4)相同的方式来强制驱动摆动辊子或皮带，以便让摆动辊子及与之相对的间隙形成元件形成一拉紧支架而将纤维拉过所述装置。除了由预成形纤维进行拉制的方法以外，本发明还适用于其它加工方法。例如，一预先排出的纤维可以在一熔化区内暂时的软化，并且以相同的方式旋转。

在根据本发明又一实施例(图 9)的装置中，包括类似于结合图 4 讨论的两个相对辊子的一第一辊子 560 和一第二辊子 576。然而，辊子 576 和 560 大致在纤维路径 532 的纵向 L 上(沿这两个辊子的路径上游和下游段上的纵向)相互偏置。因此，在两辊子轴之间延伸的一平面 561 与纤维路径的大致纵向斜交。所述纤维路径在每一辊子处沿横向路径 X 弯曲，致使纤维部分地卷绕在每个辊子 560 和 576 上。本装置的其它方面类似于前述结合图 4 描述的装置。就给定量的一个辊子转换移动而言，如图 9 所示那样包括偏置辊子的装置通常可以提供比图 4 所示的装置大的单位长度上的旋转度。然而，与图 4 所示装置所能给予的单位长度上的旋转度相比，由图 9 装置所给予的单位长度上的旋转度的预知性较小。

在所述的其它实施例中，可以采用类似于滚轮 330(图 7)的约束滚轮，以便限制纤维的横向移动。例如，可将这样的约束滚轮安置在图 4 所示之辊子的上游和下游，或者是图 6 所示之滚轮的上游和下游。根据本发明的又一实施例，可以对图 1 的装置加以改动，以用转换运动来代替第一元件或辊子 60 的摆动。因此，第一元件或辊子轴 62 可以和纤维路径的纵向保持垂直，而辊子 60 可以以类似于图 4 的辊子 160 的移动方式在横向上来回移动。

因为在不偏离本发明的基础上，可以对上述的特征作出其它一些变化和组合，所以以上对较佳实施例的描述对本发明仅起说明作用，并不是像所附权利要求书那样加以限定。

说明书附图

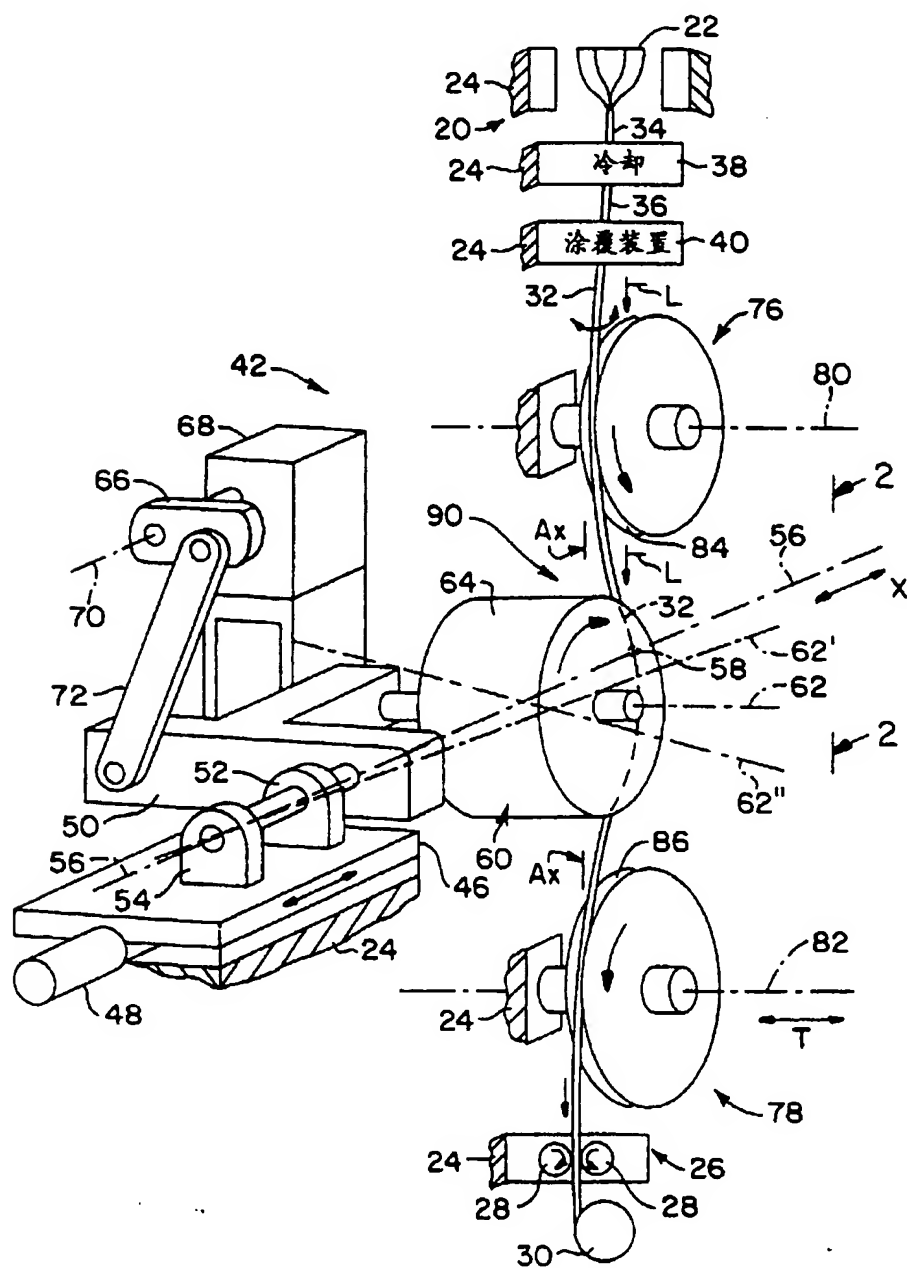


图 1

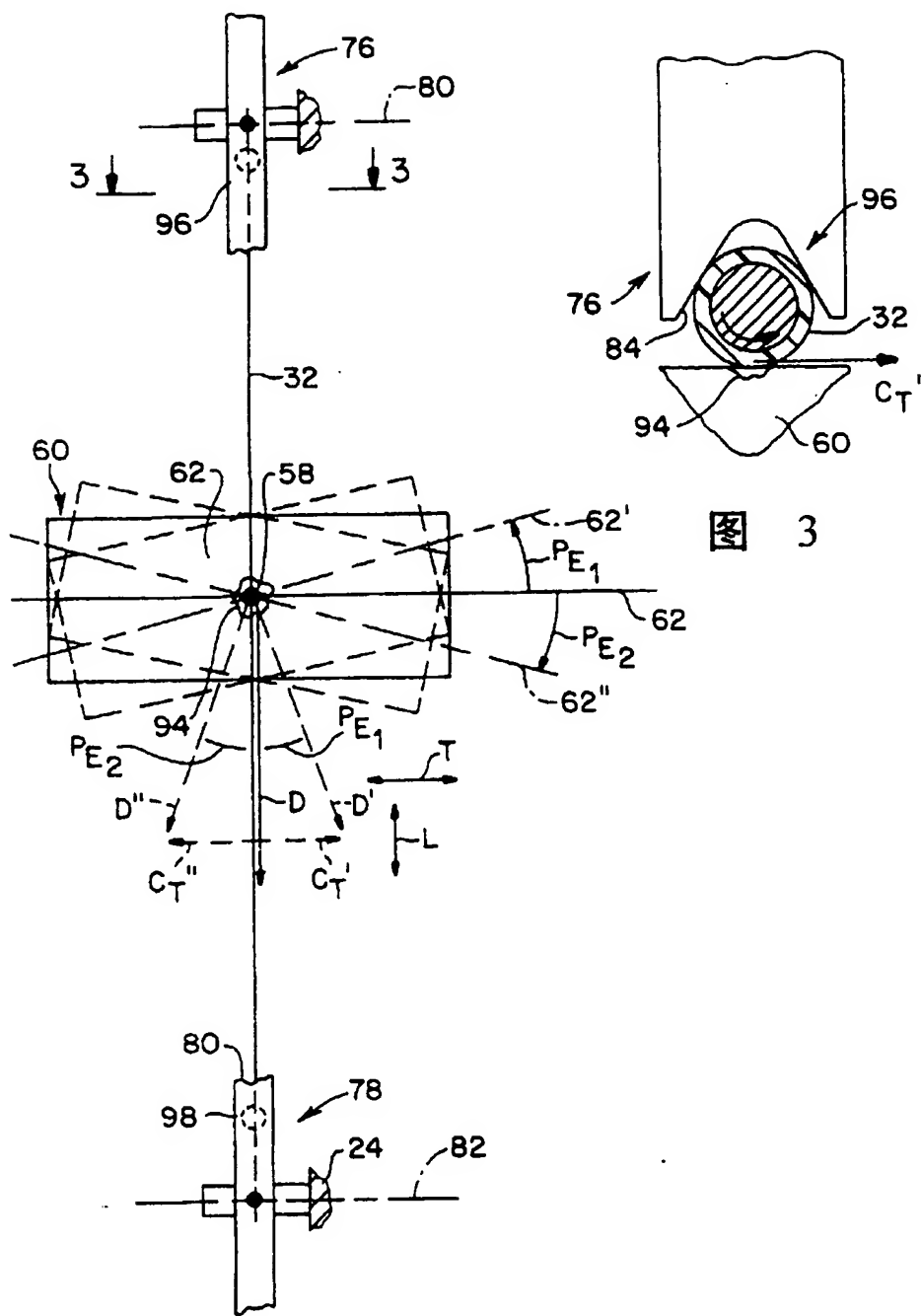


图 3

图 2

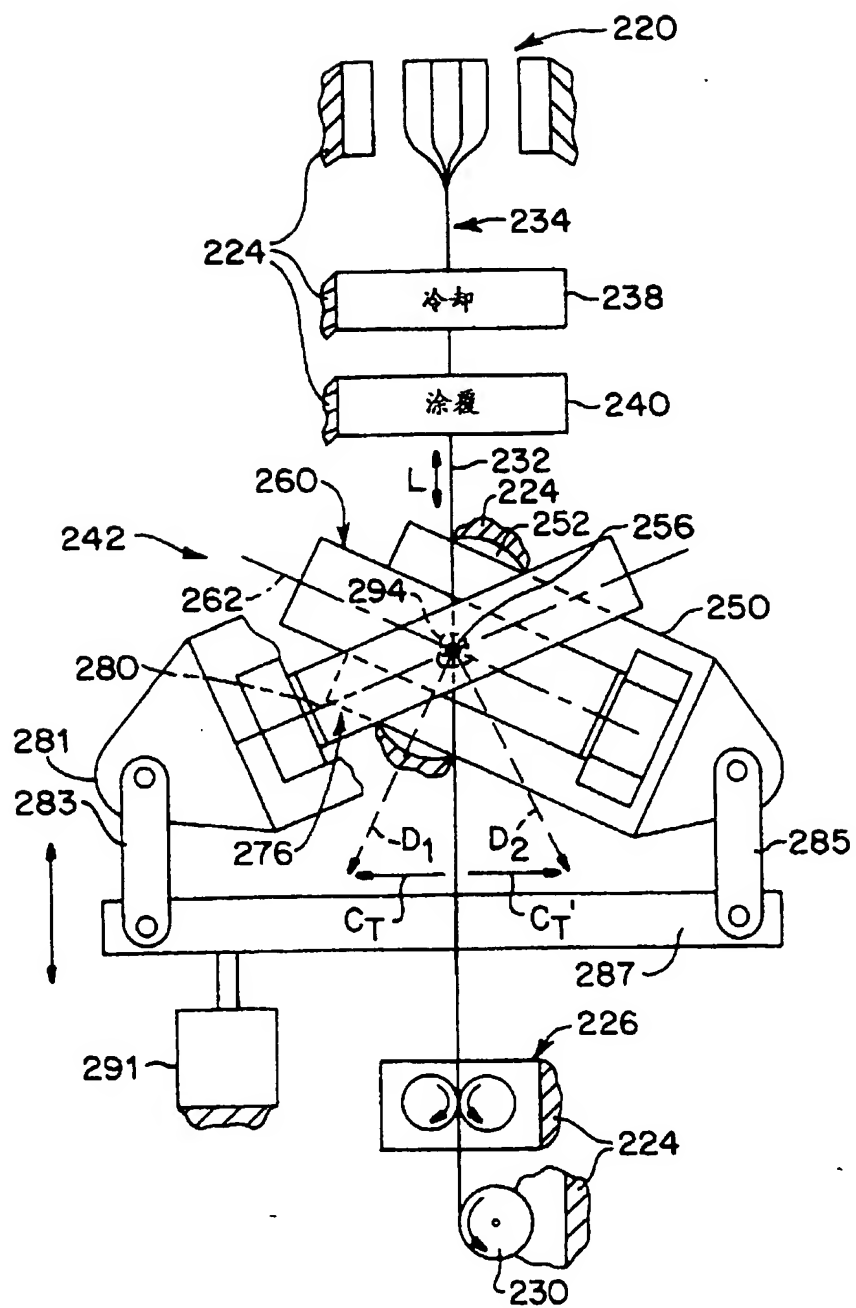


图 6

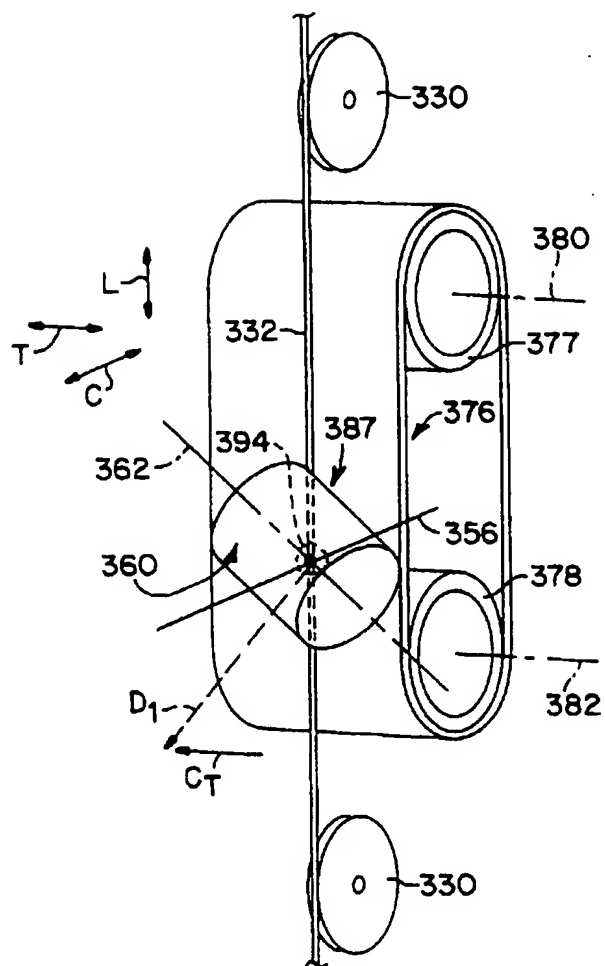


图 7

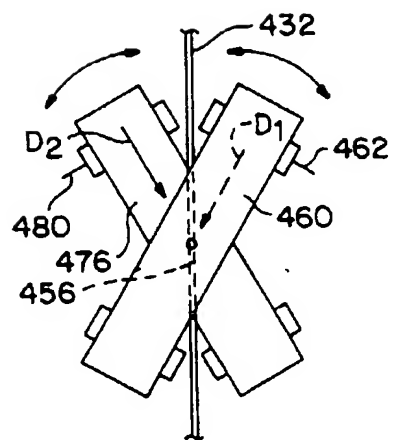


图 8

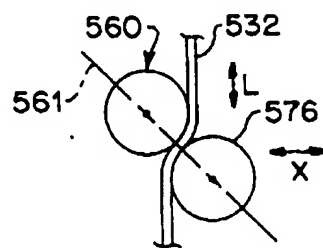


图 9